

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ – ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ  
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ:**

- 1. ΠΟΙΟΤΗΤΑ - ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ**
- 2. ΠΟΙΟΤΗΤΑ - ΑΣΦΑΛΕΙΑ ΥΔΑΤΩΝ & ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ**

**ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ  
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΣΕ ΚΕΦΑΛΟΤΥΡΙ, ΣΚΛΗΡΟΤΥΡΙ  
ΚΑΙ ΓΡΑΒΙΕΡΑ**

**ΑΝΤΩΝΙΟΣ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΗ ΑΘΑΝΑΣΟΥΛΑΣ  
ΓΕΩΠΟΝΟΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΛΑΡΙΣΑ 2012**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΙΩΑΝΝΗΣ ΑΡΒΑΝΙΤΟΓΙΑΝΝΗΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)**

**ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ ΜΑΥΡΟΜΑΤΗΣ**

**ΧΡΗΣΤΟΣ ΧΑΤΖΗΧΡΙΣΤΟΔΟΥΛΟΥ**

Στην σύζυγο μου Σοφία και στα δυο μας παιδιά, Ηλέκτρα και Ραφαήλ, για την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτό διάστημα, κατά το οποίο άσκησα πλημμελώς τα οικογενειακά μου καθήκοντα, για την εκπόνηση του παρόντος συγγράμματος.

# ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΣΕ ΚΕΦΑΛΟΤΥΡΙ, ΣΚΛΗΡΟΤΥΡΙ ΚΑΙ ΓΡΑΒΙΕΡΑ

## Περίληψη

Λέξεις κλειδιά: Συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP), *Penicillium commune*, μυκοτοξίνη, Κεφαλοτύρι, Σκληροτύρι, Γραβιέρα

Στην παρούσα μελέτη αξιολογήθηκε η διάρκεια ζωής τριών σκληρών τυριών συσκευασμένων σε τρεις διαφορετικές Τροποποιημένες Ατμόσφαιρες.

Τα δείγματα των τριών τυριών, Κεφαλοτυριού, Σκληροτυριού και Γραβιέρας εμβαπτίστηκαν σε αιώρημα μύκητα *Penicillium commune*, ο οποίος απομονώθηκε από Κεφαλοτύρι. Στη συνέχεια συσκευάστηκαν σε τρία διαφορετικά μίγματα αερίων τροποποιημένης ατμόσφαιρας: 30%CO<sub>2</sub>/70%N<sub>2</sub>, 60%CO<sub>2</sub>/40%N<sub>2</sub> και 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>, ενώ τα control δείγματα συσκευάστηκαν σε ατμοσφαιρικό αέρα. Ανά δύο εβδομάδες και για χρονικό διάστημα ίσο με την διάρκεια ζωής των προϊόντων (6 μήνες), στα δείγματα ελέγχονταν η ανάπτυξη του μύκητα, τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τυριών και οι συγκεντρώσεις των αερίων εντός των συσκευασιών.

Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι το υψηλού φραγμού φιλμ που χρησιμοποιήθηκε, διατήρησε το οξυγόνο εντός της συσκευασίας σε χαμηλά επίπεδα, διατηρώντας τον αριθμό των μυκήτων σε σταθερά ή και χαμηλότερα από τα αρχικά επίπεδα, αποτρέποντας έτσι την ανάπτυξη και παραγωγή κυκλοπιαζονικού οξέος. Αντίθετα, στα control δείγματα η ανάπτυξη του μύκητα υπήρξε τόσο έντονη, που κάλυψε την επιφάνεια των δειγμάτων σε διάστημα μικρότερο από 2 εβδομάδες. Από τον οργανοληπτικό έλεγχο προέκυψε ότι όλα τα δείγματα συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ήταν αποδεκτά από άποψη γεύσης, με τα δείγματα που συσκευάστηκαν σε 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub> να υστερούν σε εμφάνιση, τόσο λόγω απορρόφησης του CO<sub>2</sub> από το τυρί και συνεπακόλουθης κατάρρευσης της συσκευασίας, όσο και σταγονιδίων λίπους που δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια.

Πέρα όμως από τις οργανοληπτικές αποκλίσεις, για τους καταναλωτές η ασφάλεια των προϊόντων που καταναλώνουν είναι πρωταρχικής σημασίας και αδιαπραγμάτευτη, και προς αυτή την κατεύθυνση η τεχνική της συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα φαίνεται ότι αποτελεί ένα πολύ ισχυρό όπλο.

# **Hard cheeses, Kefalotyri, Sklirotyri and Graviera Packed under Modified Atmospheres**

## **Abstract**

Key words: Modified Atmosphere Packaging (MAP), *Penicillium commune*, Mycotoxin, Kefalotyri, Sklirotyri, Graviera

In the present study, the self life of three different hard cheeses packed in three different Modified Atmospheres has been evaluated.

Samples of Kefalotyri, Sklirotyri and Graviera cheese were immersed in a mould dilution of *Penicillium commune*, which was isolated from Kefalotyri. The cheese samples were packed in three different gas mixtures: 30%CO<sub>2</sub>/70%N<sub>2</sub>, 60%CO<sub>2</sub>/40%N<sub>2</sub> και 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>, while the control samples were packed in atmospheric air. Every two weeks the growing of mould, the sensory characteristics of the cheeses and the gas mixtures were checked, for the whole self life (6 months from the packaging date).

From the results it was demonstrated that the low permeability film that was used, maintained the oxygen in low concentration, keeping the mould population in the same or even lower levels compared to the initial load, so inhibiting the growing and production of cyclopiazonic acid. In contrast, the mould growing in the control samples was so fast that the entire surface was covered in mold in less than two weeks. From the sensory evaluation it was clear that all the samples were marketable concerning the taste and only the samples packed in 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub> had some appearance deviations, mainly due to CO<sub>2</sub> absorption and package collapse, and secondly due to fat droplets generated on the cheese surface.

Despite the sensory deviations, food safety is of main concern and unnegotiable for the consumers, and it is concluded that to this direction, modified atmosphere packaging represents a very good tool.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

|  |    |
|--|----|
| ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ .....  | i  |
| ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ .....                            | ii |
| 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....   | 1  |
| 2. ΤΥΡΙΑ.....  | 4  |
| 2.1 Γενικά για τα τυριά.....   | 4  |
| 2.2 Ορισμός του τυριού .....   | 5  |
| 2.3 Ταξινόμηση των τυριών .....                                      | 5  |
| 2.4 Τεχνολογία παραγωγής.....  | 6  |
| 2.5 Κεφαλοτύρι – Σκληροτύρι – Γραβιέρα.....                          | 7  |
| 3. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΥΡΙΩΝ ΚΑΙ MAP .....                                   | 12 |
| 3.1 Γενικά για την συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP) ..... | 12 |
| 3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της MAP.....                     | 14 |
| 3.3 Αέρια που χρησιμοποιούνται στην MAP .....                        | 15 |
| 3.3.1 Διοξείδιο του άνθρακα .....                                    | 15 |
| 3.3.2 Άζωτο .....  | 19 |
| 3.3.3 Οξυγόνο .....  | 20 |
| 3.3.4 Μονοξείδιο του αζώτου.....                                     | 20 |
| 3.3.5 Ευγενή αέρια .....   | 20 |
| 3.4 Εφαρμογή της MAP σε τυριά.....                                   | 21 |
| 3.5 Υλικά συσκευασίας.....   | 24 |
| 3.6 Μηχανές συσκευασίας .....  | 27 |
| 4. ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΤΥΡΙΩΝ.....   | 30 |
| 4.1 Η σημασία των μικροοργανισμών στα τυριά.....                     | 30 |
| 4.1.1 Ζύμωση γαλακτοκομικών προϊόντων .....                          | 30 |
| 4.1.2 Μικροβιακή αλλοίωση γαλακτοκομικών προϊόντων.....              | 31 |
| 4.2 Η ανάπτυξη των μυκήτων στα τυριά .....                           | 32 |
| 4.2.1 Συμβολή των μυκήτων στην ωρίμανση των τυριών.....              | 32 |
| 4.2.2 Σφάλματα από μύκητες.....                                      | 33 |
| 4.2.3 Έλεγχος και πρόληψη της ανάπτυξης των μυκήτων .....            | 35 |
| 4.3 <i>Penicillium commune</i> .....                                 | 37 |
| 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....   | 39 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.1 Παρασκευή των τυριών.....                         | 39  |
| 5.1.1 Κεφαλοτύρι .....                                | 39  |
| 5.1.2 Σκληροτύρι.....                                 | 42  |
| 5.1.3 Γραβιέρα.....                                   | 44  |
| 5.2 Αρχικές Αναλύσεις στα Τυριά.....                  | 46  |
| 5.2.1 Χημικές Αναλύσεις.....                          | 46  |
| 5.2.2 Μικροβιολογικές αναλύσεις.....                  | 48  |
| 5.3 Απομόνωση και ταυτοποίηση του μύκητα.....         | 53  |
| 5.4 Εμβάπτιση τυριών σε τρία διαλύματα μυκήτων .....  | 54  |
| 5.5 Συσκευασία σε 3 διαφορετικές MAP .....            | 55  |
| 5.5.1 Υλικά συσκευασίας.....                          | 55  |
| 5.5.2 Μηχανή συσκευασίας.....                         | 58  |
| 5.5.3 Μίκτης αερίων .....                             | 59  |
| 5.6 Αναλυτής αερίων .....                             | 60  |
| 5.7 Οργανοληπτικός έλεγχος .....                      | 62  |
| 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....                      | 66  |
| 6.1 Φυσικοχημικές και μικροβιολογικές αναλύσεις ..... | 66  |
| 6.2 Ανάλυση της σύστασης των αερίων.....              | 74  |
| 6.2.1 Μετρήσεις διοξειδίου του άνθρακα.....           | 74  |
| 6.2.2 Μετρήσεις οξυγόνου.....                         | 77  |
| 6.2.3 Συγκέντρωση αζώτου .....                        | 80  |
| 6.3 Μικροβιολογικές αναλύσεις .....                   | 83  |
| 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....                     | 94  |
| 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....                                  | 96  |
| 9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....                                     | 103 |

## ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

|  |     |
|--|-----|
| Πίνακας 3.5.1. Πλαστικά που χρησιμοποιούνται στη MAP                           | 26  |
| Πίνακας 5.7.1 Αξιολόγηση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών                        | 62  |
| Πίνακας 5.7.2 Κλίμακα βαθμολόγησης με βάση το DLG testing scheme               | 63  |
| Πίνακας 5.7.3 Πίνακας κοινών γνωρισμάτων                                       | 63  |
| Πίνακας 6.1.1: Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων στα τυριά                  | 66  |
| Πίνακας 6.1.2: Αποτελέσματα μικροβιολογικών αναλύσεων στα τυριά                | 70  |
| Πίνακας 6.3.1. Μέσος όρος μετρήσεων του αριθμού των μυκήτων                    | 83  |
| Πίνακας 6.3.2. Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων των μυκήτων                    | 83  |
| Πίνακας 6.4.1: Βαθμολογία οργανοληπτικής εξέτασης των τυριών                   | 89  |
| Πίνακας 3.5.2: Διεθνείς συντομογραφίες στα πλαστικά                            | 106 |
| Πίνακας 5.4.1: Προδιαγραφές κάτω φιλμ  | 107 |
| Πίνακας 5.4.2: Προδιαγραφές πάνω φιλμ  | 108 |
| Πίνακας 5.4.1.1: Συντελεστής διαπερατότητας αερίων και νερού σε πολυμερή       | 109 |
| Πίνακας 6.2.1.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων | 110 |
| Πίνακας 6.2.2.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης O <sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων  | 111 |
| Πίνακας 6.2.3.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης N <sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων  | 112 |
| Πίνακας 6.3.1. Εξέλιξη πληθυσμού του μύκητα                                    | 114 |



## ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΣΧΗΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

|   |     |
|---|-----|
| Σχήμα 3.6.1 Σχηματική απεικόνιση συσκευαστικής μηχανής                              | 28  |
| Σχήμα 5.4.1.1 Κατασκευή περιέκτη με θερμομορφοποίηση                                | 55  |
| Διάγραμμα 6.1.1: Σύγκριση περιεκτικότητας σε υγρασία                                | 67  |
| Διάγραμμα 6.1.2: Σύγκριση περιεκτικότητας σε αλάτι                                  | 67  |
| Διάγραμμα 6.1.3: Σύγκριση τιμών pH  | 69  |
| Διάγραμμα 6.2.1.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στο Κεφαλοτύρι              | 74  |
| Διάγραμμα 6.2.1.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στο Σκληροτύρι              | 75  |
| Διάγραμμα 6.2.1.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στη Γραβιέρα                | 75  |
| Διάγραμμα 6.2.1.4: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 30/70 | 75  |
| Διάγραμμα 6.2.1.5: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 60/40 | 76  |
| Διάγραμμα 6.2.1.6: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 90/10 | 76  |
| Διάγραμμα 6.2.2.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης O <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 30/70  | 78  |
| Διάγραμμα 6.2.2.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης O <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 60/40  | 78  |
| Διάγραμμα 6.2.2.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης O <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 90/10  | 78  |
| Διάγραμμα 6.2.3.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης N <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 30/70  | 81  |
| Διάγραμμα 6.2.3.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης N <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 60/40  | 81  |
| Διάγραμμα 6.2.3.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης N <sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 90/10  | 81  |
| Διάγραμμα 6.3.1: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στο Κεφαλοτύρι                            | 84  |
| Διάγραμμα 6.3.2: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στο Σκληροτύρι                            | 84  |
| Διάγραμμα 6.3.3: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη Γραβιέρα                              | 85  |
| Διάγραμμα 6.3.4: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 30/70              | 85  |
| Διάγραμμα 6.3.5: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 60/40              | 85  |
| Διάγραμμα 6.3.6: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 90/10              | 86  |
| Διάγραμμα 6.4.1: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στο Κεφαλοτύρι              | 90  |
| Διάγραμμα 6.4.2: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στο Σκληροτύρι              | 90  |
| Διάγραμμα 6.4.3: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στη Γραβιέρα                | 90  |
| Διάγραμμα 5.1.1.: Διάγραμμα ροής παραγωγής Κεφαλοτυριού                             | 103 |
| Διάγραμμα 5.1.2.: Διάγραμμα ροής παραγωγής Σκληροτυριού                             | 104 |
| Διάγραμμα 5.1.3.: Διάγραμμα ροής παραγωγής Γραβιέρας                                | 105 |

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα αποτελούν αναπόσπαστο μέρος του διαιτολογίου του ανθρώπου. Αποτελούν ένα σημαντικό μέσο πρόσληψης πολλών θρεπτικών συστατικών που συμβάλλουν σε μια υγιεινή και ισορροπημένη διατροφή, σε όλα τα στάδια της ζωής. (Μιχαηλίδου, 2008)

Από τα πιο σημαντικά γαλακτοκομικά προϊόντα είναι τα τυριά. Η κατανάλωση τυριών στην Ευρωπαϊκή Ένωση ανήλθε το 2008 στους 6,4 εκατομμύρια τόνους, στις ΗΠΑ στους 4,5 εκ.τόνους, ενώ ανερχόμενες είναι οι χώρες της Λατινικής Αμερικής (κυρίως Βραζιλία & Αργεντινή), καθώς και η Νοτιανατολική Ασία. (Jonhson et al, 2010)

Η χώρα μας κατατάσσεται στις πρώτες θέσεις στην κατά κεφαλή κατανάλωση τυριών παγκοσμίως. (Ζερφυρίδης, 2001)

Ανάμεσα στα τυριά ευρείας κατανάλωσης, ξεχωριστή θέση κατέχουν η Γραβιέρα, το Κεφαλοτύρι και το Σκληροτύρι. Πρόκειται για σκληρά τυριά, τα οποία παράγονται σε ολόκληρη την Ελληνική επικράτεια.

Παραδοσιακά το Κεφαλοτύρι γινόταν είτε από αμιγές πρόβειο, είτε από ανάμεικτο πρόβειο και κατσικίσιο γάλα. Το Κεφαλοτύρι προτάθηκε και στην ΕΕ να αναγνωρισθεί ως Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης (ΠΟΠ), αλλά δεν έγινε δεκτό, επειδή παρουσιάστηκε ως παραγόμενο σε όλη την Ελλάδα και όχι σε συγκεκριμένη περιοχή. (Ζερφυρίδης, 2001)

Σήμερα παράγεται σκληρό τυρί από αγελαδινό γάλα ή από μίγματα αιγοπρόβειου με αγελαδινό που δύναται να ονομάζεται Κεφαλοτύρι, εφόσον δεν είναι ΠΟΠ. Έχει επικρατήσει όμως τα τελευταία χρόνια να ονομάζεται Σκληροτύρι, έτσι ώστε να διαφοροποιείται από το Κεφαλοτύρι, το οποίο παράγεται από αιγοπρόβειο γάλα.

Η Γραβιέρα, αν και τυρί ξενικής προέλευσης, παρασκευάζεται στην Ελλάδα από πολλών δεκαετιών και μάλιστα υπάρχουν αρκετές Γραβιέρες Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης, ήτοι η Γραβιέρα Κρήτης, η Γραβιέρα Αγράφων και η

Γραβιέρα Νάξου. Η Γραβιέρα από πρόβειο γάλα είναι πιο εύγευστη από ότι αυτή που παράγεται από αγελαδινό. (Ζερφυρίδης, 2001)

Για τους σκοπούς της παρούσας μελέτης η Γραβιέρα παράχθηκε από αιγοπρόβειο γάλα, όπως και το Κεφαλοτύρι, ενώ το Σκληροτύρι από αγελαδινό.

Το τυρί είναι γενικά ένα καλό υπόστρωμα για την ανάπτυξη των μυκήτων, σε κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας, υγρασίας και διαθεσιμότητας οξυγόνου. Οι μύκητες που αναπτύσσονται λόγω επιμόλυνσης στα τυριά, κατά την ωρίμανση και την αποθήκευση, αποτελούν δυνητικό πρόβλημα τόσο για τους παραγωγούς τυριών, όσο για τους εμπόρους και τους καταναλωτές. Πέρα όμως από τις οικονομικές απώλειες, το πιο σοβαρό ζήτημα είναι η παραγωγή μυκοτοξινών. Έχουν αναφερθεί τυριά να περιέχουν μυκοτοξίνες, οι οποίες είναι νεφροτοξικές (ωχρατοξίνη A, κιτρινίνη), τερατογεννητικές (ωχρατοξίνη A, αφλατοξίνη B1), νευροτοξικές (penitrem A, κυκλοπιαζονικό οξύ), καρκινογενετικές (αφλατοξίνες, ωχρατοξίνη A, πατουλίνη, στεριγματοκυστίνη) ή τοξικά αντιβιοτικά (πατουλίνη, μυκοφαινολικό οξύ, κιτρινίνη). Από τους μυκοτοξινογόνους μύκητες που απομονώνονται από τυριά, το γένος *Penicillium* είναι με διαφορά το πιο συχνά αναφερόμενο, με τους *Aspergillus* και άλλους να απαντώνται περιστασιακά. (O'Brien et al, 2007)

Ο *Penicillium commune* είναι ένας μύκητας, ο οποίος έχει προσαρμοστεί να αναπτύσσεται ιδιαίτερα στα τυριά και παράγει κυκλοπιαζονικό οξύ. Η παραγωγή κυκλοπιαζονικού οξέος μπορεί να προληφθεί εάν χρησιμοποιηθεί επαρκής τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Η χρήση τροποποιημένης ατμόσφαιρας για την πρόληψη ανάπτυξης μυκήτων θεωρείται μια μέθοδος κατάλληλη για την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής διαφόρων τροφίμων (Taniwaki et al, 2001)

Στη χρήση συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα συμβάλλει και η ολοένα και αυξανόμενη απαίτηση των καταναλωτών για τρόφιμα ελεύθερα συντηρητικών (Gonzalez-Fandos et al, 2000), αλλά και η απαίτηση για διαφανείς συσκευασίες, ώστε να αποτιμάται καλύτερα το τυρί πριν την αγορά του. (Andersen et al, 2006)

Συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ορίζεται ο εγκλεισμός τροφίμων σε χαμηλής διαπερατότητας υλικά, όπου το αέριο περιβάλλον έχει τροποποιηθεί,

προκειμένου να αναστείλει αλλοιογόνους παράγοντες. Δύο τύποι συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα υπάρχουν: συσκευασία υπό κενό και συσκευασία σε αέριο. Η συσκευασία υπό κενό αφορά την τοποθέτηση του προϊόντος σε ένα φιλμ χαμηλής διαπερατότητας σε οξυγόνο, την απομάκρυνση του αέρα από την συσκευασία και το ερμητικό κλείσιμο, ενώ η συσκευασία σε αέριο αφορά την απομάκρυνση του αέρα από τη συσκευασία και την αντικατάστασή του από συγκεκριμένα αέρια, είτε μόνα τους, είτε σε συνδυασμό. (Church et al, 1994)

Τα αέρια που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας είναι το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα και σε ορισμένες περιπτώσεις το οξυγόνο. Καθώς οι μύκητες έχουν απόλυτη ανάγκη για οξυγόνο, η συσκευασία σε μια αναερόβια τροποποιημένη ατμόσφαιρα μπορεί να είναι εξαιρετικά πετυχημένη στην παράταση της διάρκειας ζωής τροφίμων, για τα οποία η αλλοίωση από μύκητες είναι σημαντικού ενδιαφέροντος, όπως τα σκληρά τυριά. (Church et al, 1994)

Πολλές μελέτες σε τυριά συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα έχουν πραγματοποιηθεί. Είναι όμως ελάχιστες αυτές, που αφορούσαν συντήρηση εσκεμμένα επιμολυσμένων τυριών σε διάφορες συγκεντρώσεις αερίων και διατήρησής τους για τόσο μεγάλο χρονικό διάστημα. Επίσης σε καμία μελέτη δεν έχει εξεταστεί η επίδραση του είδους του γάλακτος, σε συνδυασμό με την περιεκτικότητα του τυριού σε αλάτι.

## 2. ΤΥΡΙΑ

### 2.1 Γενικά για τα τυριά

Η καλύτερη τροφή που υπάρχει για τον άνθρωπο είναι αναμφίβολα το γάλα. Δυστυχώς όμως το γάλα δεν μπορεί να διατηρηθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα, διότι αλλοιώνεται και γίνεται ακατάλληλο για κατανάλωση. Αυτό ήταν ιδιαίτερα αληθές την αρχαία εποχή που η γνώση και τα μέσα ήταν ελάχιστα και πρωτόγονα. Έτσι προέκυψε η ανάγκη να μετατραπεί το γάλα σε κάποιο προϊόν που να διατηρείται και να έχει την υψηλή βιολογική αξία του γάλακτος. Ένα τέτοιο προϊόν είναι και το τυρί που η ανακάλυψή του έγινε οπωσδήποτε τυχαία. (Ζερφυρίδης, 2001)

Η πιθανή πατρίδα του τυριού είναι κάποια από τις θερμές περιοχές στην λεκάνη της Μεσογείου Θάλασσης. Σύμφωνα με αρχαίο μύθο, το τυρί έγινε συμπτωματικά από ένα Άραβα έμπορο, ο οποίος έβαλε το γάλα του σε ένα ασκί από στομάχι προβάτου και ξεκίνησε για ταξίδι μέσα από την έρημο για να κάνει τις δουλειές του. Η πυτιά στα τοιχώματα του ασκιού και η ζέστη προκάλεσαν την πήξη του γάλακτος και το διαχωρισμό του σε πήγμα και τυρόγαλα. Κατά την πορεία του διαπίστωσε ότι το τυρόγαλα και το πήγμα έκοψε την πείνα του – μάλιστα το τυρί είχε και ευχάριστη γεύση. Έτσι, κατά το μύθο άρχισε η παραγωγή ενός από τα πιο σπουδαία τρόφιμα του ανθρώπου. (Ζερφυρίδης, 2001)

Πιστεύεται ότι ταξιδιώτες από την Ασία μετέφεραν την τέχνη της τυροκομίας στην Ευρώπη. Στην Ελλάδα πριν 2500 χρόνια, το τυρί θεωρούνταν σαν εξαιρετικό τρόφιμο και το πουλούσαν σε άλλες Μεσογειακές χώρες. (Ζερφυρίδης, 2001)

## 2.2 Ορισμός του τυριού

Ως τυριά, από γάλα, με ωρίμανση, ορίζονται με βάση τον Κώδικα Τροφίμων και Ποτών: «Τα τυριά αυτά είναι τα προϊόντα ωρίμανσης του πήγματος (στάλπης) που είναι απαλλαγμένο από το τυρόγαλα στον επιθυμητό κάθε φορά βαθμό και τα οποία παρασκευάστηκαν με την επενέργεια πυτιάς ή άλλων ενζύμων που δρουν ανάλογα σε γάλα (νωπό ή παστεριωμένο, αγελάδος, προβάτου, κατσίκας, βουβάλου και μίγματα αυτών) ή σε μερικώς αποβουτυρωμένο γάλα ή σε μίγμα αυτών ή/και σε μίγματα αυτών με κρέμα γάλακτος (αφρόγαλα).»

## 2.3 Ταξινόμηση των τυριών

Σήμερα κυκλοφορούν στο εμπόριο πάρα πολλά είδη τυριών, γεγονός που καθιστά πολύ δύσκολη την ταξινόμησή τους. Η κατάσταση γίνεται πιο δύσκολη από το γεγονός ότι δεν χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό κοινά κριτήρια. Ένα και το αυτό είδος τυριού είναι δυνατό να ταξινομηθεί κατά διαφορετικό τρόπο από χώρα σε χώρα και από διάφορους επιστήμονες. Η συνεκτικότητα, η υγρασία, η υγρασία στο άνευ λίπους τυρί, η εμφάνιση, ο τρόπος παρασκευής, το είδος του γάλακτος που χρησιμοποιήθηκε, η λιποπεριεκτικότητα, το λίπος % επί της ξηράς ουσίας του τυριού, ο χρόνος ωρίμανσης, ο τρόπος πήξης του γάλακτος και πολλά άλλα έχουν προταθεί ως κριτήρια ταξινόμησής τους. (Ανυφαντάκης, 2004)

Ο Ελληνικός Κώδικας Τροφίμων και Ποτών, στο άρθρο 83 κατατάσσει τα τυριά με βάση την πρώτη ύλη από την οποία παρασκευάζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, από γάλα και από τυρόγαλα. Τα τυριά από γάλα διακρίνονται περαιτέρω, με κριτήριο την ωρίμανση, σε αυτά που ωριμάζουν και σε αυτά που δεν ωριμάζουν και έχουν αλοιφώδη υφή. Όσα ωριμάζουν κατατάσσονται σε τέσσερις κατηγορίες, πολύ σκληρά, σκληρά, ημίσκληρα και μαλακά, τα οποία επιτρέπεται να διατίθενται στην κατανάλωση σε τέσσερις ποιότητες – εξαιρετική, πρώτη, δεύτερη και μερικώς αποβουτυρωμένη – ανάλογα με την υγρασία και τη λιποπεριεκτικότητά τους. (Ανυφαντάκης, 2004)

Ο Kosikowski ταξινομεί τα τυριά με βάση την υγρασία τους, χωρίς όμως να συμβαδίζουν τα όρια που θέτει με αυτά που θέτει η Ελληνική νομοθεσία. Έτσι τα ταξινομεί σε τυριά με πολύ υψηλή υγρασία: 80-55% (Cottage, Ricotta, Impastata, Neufchatel, Cream), με υψηλή: 55-45% (Mozzarella, Camembert, Brie, Pizza, Blue), με μέση υγρασία: 45-34% (Edam, Brick, Swiss, Cheddar, Provolone) και με πολύ χαμηλή υγρασία: 34-13% (Romano, Parmesan, Dry Ricotta, Gjetost, Mysost). (Kosikowski, 1982).

Επίσης ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε λίπος, τα τυριά διακρίνονται σε άπαχα τυριά, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας είναι μικρότερη του 25%, σε ημιαποβουτυρωμένα, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας είναι 25-45% και σε λιπαρά, όταν η περιεκτικότητα σε λίπος επί ξηρής ουσίας είναι πάνω από 45%.

Ανάλογα με τη θερμική μεταχείριση που δόθηκε στο γάλα κατά την παρασκευή τους, τα τυριά διακρίνονται σε αυτά από παστεριωμένο και από μη παστεριωμένο γάλα.

Ανάλογα με τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά τα τυριά διακρίνονται σε τυριά με γλυκιά γεύση, σε τυριά με υφάλμυρη γεύση, σε τυριά πικάντικα, καπνιστά κ.λπ.

Ανάλογα με τον τρόπο χρήσης τους τα τυριά διακρίνονται σε επιτραπέζια, για μαγειρική χρήση ως τρίμμα κ.λπ.

Ανάλογα με τα διάφορα τεχνολογικά τους χαρακτηριστικά τα τυριά διακρίνονται σε πιεζόμενα, τυριά με χαμηλή ή υψηλή θερμοκρασία πήξης, μπλε τυριά, τυριά pasta filata (φιλαρισμένη μάζα) κ.λπ.

## 2.4 Τεχνολογία παραγωγής

Η τυροκόμηση παρέμενε περισσότερο τέχνη παρά επιστήμη μέχρι πρόσφατα. Με την σταδιακή απόκτηση γνώσης πάνω στην χημεία και την μικροβιολογία του γάλακτος και του τυριού, καθίστανται εφικτές οι κατευθυνόμενες αλλαγές στην τυροκόμηση με ένα πιο ελεγχόμενο τρόπο. Παρόλο που πολλές νέες ποικιλίες έχουν εξελιχθεί ως αποτέλεσμα της ανάπτυξης της γνώσης, οι υπάρχουσες ποικιλίες έχουν καλύτερα προσδιοριστεί και η ποιότητά τους είναι πιο σταθερή. (Fox, 2004)

Η βασική αιτία διαφοροποιήσεων των χαρακτηριστικών του τυριού είναι οι διαφορές στην σύνθεση και στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του χρησιμοποιούμενου γάλακτος. Παρόλο που γάλατα από διάφορα είδη χρησιμοποιούνται στην παραγωγή τυριού, το αγελαδινό είναι επί μακρών το πιο σημαντικό, το κατσικίσιο και το βουβαλίσιο είναι σημαντικά από εμπορικής άποψης για συγκεκριμένες περιοχές. Περίπου το 85%, 11%, 2% και 2% του συνολικού γάλακτος είναι αγελαδινό, βουβαλίσιο, πρόβειο και κατσικίσιο, αντίστοιχα. Παρόλα αυτά η μεγαλύτερη ποσότητα πρόβειου και κατσικίσιου γάλακτος χρησιμοποιείται για την παραγωγή τυριών και έτσι είναι δυσανάλογα σημαντικά. Πολλές φημισμένες ποικιλίες τυριών φτιάχνονται από πρόβειο γάλα, πχ Roquefort, Manchego, Feta και όλες οι ποικιλίες Pecorino και Canestrato. Υπάρχουν πολύ σημαντικές διαφορές μεταξύ των ειδών γάλακτος, οι οποίες επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά των τυριών που παράγονται από αυτά. Σημαντικές διαφορές στην τυροκόμηση προκύπτουν από την συγκέντρωση και τον τύπο των καζεϊνών, την συγκέντρωση του λίπους και συγκεκριμένα το προφίλ των λιπαρών οξέων, την συγκέντρωση των αλάτων και ιδιαίτερα του ασβεστίου. Επίσης υπάρχουν σημαντικές διαφορές στην σύνθεση του γάλακτος μεταξύ των φυλών βοοειδών, που επηρεάζουν την ποιότητα του τυριού, όπως άλλωστε συμβαίνει και με παράγοντες όπως η εποχικότητα, η περίοδος γαλουχίας και η διατροφή καθώς και οι μέθοδοι αλμεγής γάλακτος, αποθήκευσης και συλλογής. (Fox, 2004)

## **2.5 Κεφαλοτύρι – Σκληροτύρι – Γραβιέρα**

Τα τυριά που επιλέχθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των σκληρών τυριών και η τεχνολογίες παραγωγής τους έχουν αρκετά κοινά σημεία, αλλά και αρκετές διαφοροποιήσεις. Έτσι και τα τρία έχουν παρόμοια υγρασία. Το Κεφαλοτύρι με το Σκληροτύρι έχουν σχεδόν την ίδια τεχνολογία παραγωγής και την ίδια περιεκτικότητα σε αλάτι, αλλά προέρχονται από διαφορετικά είδη γάλακτος – το Κεφαλοτύρι από αιγοπρόβειο, ενώ το Σκληροτύρι από αγελαδινό. Από την άλλη μεριά το Κεφαλοτύρι και η Γραβιέρα παρασκευάζονται και τα δύο από αιγοπρόβειο γάλα, με βασικές διαφορές ως προς τις χρησιμοποιούμενες καλλιέργειες και την περιεκτικότητα σε αλάτι.



Το Κεφαλοτύρι είναι σκληρό τυρί, με επιδερμίδα, που έχει συνήθως δριμεία γεύση και πλούσιο άρωμα. Παλαιότερα παρασκευαζόταν από μερικά αποκορυφωμένο πρόβειο γάλα ή μείγμα πρόβειου και γίδινου. Σήμερα, με την εξέλιξη της αγελαδοτροφίας στην χώρα μας, προωθείται όλο και περισσότερο το αγελαδινό γάλα στην παραγωγή του Κεφαλοτυριού. Το Κεφαλοτύρι ανήκει στην ομάδα των τυριών που η τεχνολογία παρασκευής των απαιτεί χαμηλή σχετικά θερμοκρασία αναθέρμανσης. Το σχήμα του είναι κυλινδρικό με διαστάσεις που κυμαίνονται. Η ποιότητα, το μέγεθος και ο τρόπος παρασκευής του διαφέρει από περιφέρεια σε περιφέρεια και για αυτό διακρίνονται διάφοροι τύποι, που φέρουν το όνομα της περιοχής που παρασκευάζονται. (Καμιναρίδης, 1983)

Το Κεφαλοτύρι παρασκευάζεται στην Ελλάδα από πάρα πολλά χρόνια και θεωρείται κατ' εξοχήν Ελληνικό. Στην κυριολεξία το όνομά του σημαίνει «κεφάλι-τυρί». Σε μία περιοχή της Κύπρου, την Πάφο, λέγεται ότι η μορφή του τυριού αυτού ομοιάζει με κεφάλι νήπιου, απ' όπου και η ονομασία. Άλλη επίσης εξήγηση του ονόματος του προέρχεται και από την λέξη «κέφαλο» που είναι είδος Ελληνικού καπέλου. Εκτός της Ελλάδος και της Κύπρου, παρασκευάζεται επίσης από πρόβειο ή μείγμα πρόβειου και γίδινου γάλακτος και στην Βουλγαρία. Τελευταία παρασκευάζεται και σε άλλες χώρες του εξωτερικού, αλλά αποκλειστικά από αγελαδινό γάλα. (Καμιναρίδης, 1983)

Κατά μία άλλη εκδοχή, η λέξη «Κεφαλοτύρι» είναι σύνθετη από τις λέξεις «κέφαλος» και «τυρί», που ενδεχόμενα να μην έχει σχέση με το κεφάλι σαν σχήμα ή οτιδήποτε άλλο, αλλά με το μέγεθος που σημαίνει μεγάλο τυρί όπως η λέξη «κεφαλοχώρι» σημαίνει ένα μεγάλο χωριό. Με την ελληνική αυτή ονομασία το κεφαλοτύρι παράγεται και σε άλλες χώρες, όπως στις Βαλκανικές και της Μέσης Ανατολής και επομένως πρέπει να διαδόθηκε σε αυτές από την Ελλάδα. (Ζερφυρίδης, 1989)

Το Κεφαλοτύρι είναι ένα από τα πιο δημοφιλή τυριά της χώρας μας. Κατά γενική ομολογία είναι παραδοσιακό τυρί που δημιουργήθηκε και εξελίχθηκε στην Ελλάδα, όπου παρασκευάζεται συνεχώς επί πολλούς αιώνες. Είναι προϊόν ευρείας λαϊκής κατανάλωσης και εμφανίζει μεγάλη κατά κεφαλή κατανάλωση. Το τυρί αυτό αποτέλεσε πάντοτε βασικό τμήμα της διατροφής των Ελλήνων και συνδέεται άμεσα με τα έθιμα και την ιστορία τους. (Ανυφαντάκης, 1994)

Τα σκληρά τυριά που γίνονταν παλαιότερα στην Ελλάδα σχεδόν όλα λέγονταν κεφαλοτύρια. Ανάλογα με τον τόπο προέλευσής τους είχαν διαφορετικό σχήμα, μέγεθος, τεχνολογία και ποιότητα, για αυτό ήταν γνωστά σαν Κεφαλοτύρι Ηπείρου, Θεσσαλίας, Μακεδονίας, Κρήτης, Κεφαλληνίας, Ευβοίας, Νάξου κλπ. Άλλοτε το Κεφαλοτύρι γινόταν είτε από αμιγές πρόβειο, είτε από ανάμικτο πρόβειο και κατσικίσιο γάλα. (Ζερφυρίδης, 1989)

Το Κεφαλοτύρι προτάθηκε και στην Ευρωπαϊκή Ένωση να αναγνωρισθεί ως ΠΟΠ, αλλά δεν έγινε δεκτό, επειδή παρουσιάστηκε ως παραγόμενο σε όλη την Ελλάδα και όχι σε συγκεκριμένη περιοχή. (Ζερφυρίδης, 2001)

Έτσι, το Κεφαλοτύρι σήμερα μπορεί εκτός από αιγοπρόβειο να παραχθεί επίσης από αγελαδινό γάλα και για να διαφοροποιηθεί από το παραδοσιακό Κεφαλοτύρι συνηθίζεται να λέγεται Σκληροτύρι.

Τόσο το Κεφαλοτύρι, όσο και το Σκληροτύρι χαρακτηρίζονται από τη σκληρή τους σύσταση με μικρές ακανόνιστες τρύπες στη μάζα και την δριμεία και αλμυρή γεύση. Για αυτό είναι τυριά που κυρίως τρίβονται στα μακαρόνια και χρησιμοποιούνται στη μαγειρική, ιδιαίτερα το Σκληροτύρι, το οποίο είναι επίσης ιδανικό για ψήσιμο ή τηγάνισμα – σαγανάκι.

Από την άλλη μεριά την τελευταία εικοσαετία έχει αλλάξει αρκετά η τεχνολογία παραγωγής και έτσι πολλές παραλλαγές είναι επίσης καλές σαν επιτραπέζια τυριά. (Ζερφυρίδης, 2001)

Για την παρασκευή του τυριού αυτού δεν φαίνεται να υπάρχει συγκεκριμένη τεχνολογία για τα μικρά σχετικά και εποχιακά τυροκομεία, που ο αριθμός τους είναι σημαντικός στην χώρα μας. Εκεί που υπάρχει ελεγχόμενος τρόπος παραγωγής είναι στα μεγαλύτερα τυροκομεία με καλύτερο μηχανολογικό εξοπλισμό. (Ανυφαντάκης, 1994)

Το ότι το Κεφαλοτύρι είναι ελληνικό τυρί τεκμηριώνεται από ελληνικές και ξένες σχετικές αναφορές (Ανυφαντάκης, 1994):

- Λιάμπης (1899): “...Το καλόν κεφαλοτύρι κατασκευάζεται εκ γάλακτος προβείου περιέχοντος ολίγον αίγειον...Το κεφαλοτύρι κατασκευάζεται παρ’ημίν εν μεγάλη κλίμακι...”
- Δημητριάδης (1900): “...(τα κεφαλοτύρια) εξάγονται εις την Ιταλίαν κατά μεγάλης ποσότητος...Εξ 100 οκάδων (προβείου γάλακτος) γίνονται 15 οκάδες κεφαλοτύρι...”
- Πολυχρονίδης (1912): “Έλληνικό Κεφαλοτύρι. Ο τυρός ούτος ως εκ της κατασκευής του και του τρόπου αλατίσματος είναι πολύ σκληρός, κατασκευάζεται δε εκ προβείου και αιγείου γάλακτος...”
- U.S. Department of Agriculture (1953): “...Kefalotyri is a hard, grating-type cheese made in Greece...from either goat’s or ewe’s milk...”

Το Κεφαλοτύρι με την απόφ.ΑΧΣ 596/94 εντάχθηκε στον κατάλογο των τυριών Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης, όπως όμως προαναφέρθηκε, δεν έγινε δεκτό από την αρμόδια επιτροπή της ΕΕ και ο κατάλογος τροποποιήθηκε με την απόφ.ΑΧΣ 362/98, ΦΕΚ 1181/98, αφήνοντας το Κεφαλοτύρι εκτός της λίστας των ΠΟΠ. Αντίθετα στον κατάλογο με τα τυριά Προστατευόμενης Ονομασίας Προέλευσης έχουν ενταχθεί η Γραβιέρα Αγράφων, η Γραβιέρα Νάξου και η Γραβιέρα Κρήτης. (Κώδικας Τροφίμων & Ποτών)

Η Γραβιέρα είναι παραλλαγή του Ελβετικού τυριού Gruyere. Η Γραβιέρα και το Έμμενταλ ανήκουν στην κατηγορία των τυριών με οφθαλμοειδείς τρύπες, δηλαδή μεγάλες σαν μάτια και ονομάζονται πολλές φορές τυριά «ελβετικού τύπου». Παρά την κοινή τους ονομασία, μόνο το Έμμενταλ είναι ελβετικής προέλευσης, ενώ η Γραβιέρα – Gruyere είναι το γαλλικό τυρί Comte που παράγεται στη γειτονική γαλλόφωνο περιοχή Gruyere της Ελβετίας στις Άλπεις. (Ζερφυρίδης, 2001)

Η Γραβιέρα παρασκευάστηκε για πρώτη φορά στην Ελλάδα από τον Νικ. Ζυγούρη, το έτος 1914, “εις το εν Λάππα Μανωλάδος γαλακτοκομείον των τότε Βασιλικών κτημάτων”, είναι δε ο εκλεκτότερος τύπος μεταξύ όλων των Ελληνικών σκληρών τυριών, ο οποίος, όταν κατασκευάζεται με επιμέλεια και προσοχή, γίνεται εφάμιλλος με τους καλύτερους ευρωπαϊκούς τοιούτους και διακρίνεται για το ευχάριστο άρωμα και την λεπτή γεύση του.(Ζυγούρης, 1956)

Οι τρύπες στα τυριά τύπου Γραβιέρας οφείλονται στο διοξείδιο του άνθρακα που προέρχεται από την προπιονική ζύμωση των αντίστοιχων βακτηρίων, για αυτό έχουν επίσης την ονομασία «τυριά προπιονικής ζύμωσης». Η σειρά της ζύμωσης είναι λακτόζη προς γαλακτικό οξύ και ακολούθως προπιονικό, οξικό και διοξείδιο του άνθρακα. Το διοξείδιο του άνθρακα σαν αέριο μέσα στη μάζα του τυριού δημιουργεί μια φυσαλίδα με κέντρο κάποιο πυρήνα όπως άλατα, σωματικά κύτταρα και άλλα. Μια και δημιουργείται η πρώτη φυσαλίδα κοντά σε ένα πυρήνα, τότε το διοξείδιο του άνθρακα που δημιουργείται κοντά στην περιοχή αυτή δεν δημιουργεί νέα φυσαλίδα, αλλά διαφεύγει προς την αρχική. Κατά αυτό τον τρόπο η αρχική φυσαλίδα μεγαλώνει και πιέζοντας το τυρί δημιουργεί την τρύπα. Επειδή έτσι το αέριο μαζεύεται σε κέντρα κατά θέσεις που έχουν κάποια απόσταση μεταξύ τους, εξηγείται και η ομοιόμορφη κατανομή που έχουν οι τρύπες μέσα στο τυρί. Σ' αυτό έχει ουσιαστική σημασία η πάστα του τυριού, που πρέπει να είναι συμπαγής και εύπλαστη. Αν η πάστα είναι εύθρυπτη ή πολύ μαλακή το αέριο θα διαφύγει προς την επιφάνεια του τυριού και αν είναι σκληρή δεν θα μπορέσει να δημιουργήσει μεγάλες κανονικές τρύπες. (Ζερφυρίδης, 2001)

Η Γραβιέρα γίνεται από γάλα αγελαδινό, αλλά στην Ελλάδα η περισσότερη γραβιέρα παράγεται από πρόβειο ή αιγοπρόβειο γάλα. Η Γραβιέρα από πρόβειο γάλα είναι πιο εύγευστη από ότι η Γραβιέρα από αγελαδινό γάλα. Στην Ελλάδα η τεχνολογία της πρωτοδιδάχθηκε στη Γαλακτοκομική Σχολή Ιωαννίνων πριν από το δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο. Αν και η σχολή αυτή εξακολουθεί να κρατά τα σκήπτρα της πιο νόστιμης Γραβιέρας, η ποσότητα που παράγει είναι μικρή και έτσι στην αγορά υπάρχουν οι Γραβιέρες από πρόβειο γάλα, σύγχρονων τυροκομικών μονάδων της Ηπείρου και άλλων περιοχών. Ιδιαίτερα ονομαστή είναι η Γραβιέρα της Κρήτης, όπου παράγεται από πολλά χρόνια σε μονάδες με λίγα μέσα και από τυροκόμους πρακτικούς. Κατά την τελευταία μόνο δεκαετία έγιναν εκσυγχρονισμοί και βελτιώσεις σε κάποιες μονάδες. (Ζερφυρίδης, 2001)

Λόγω της εξαιρετικής της ποιότητας, η φήμη της Γραβιέρας Κρήτης έχει ξεπεράσει τα σύνορα του νησιού και είναι ήδη γνωστή σε όλη τη χώρα. Στην Κρήτη αποτελεί προϊόν ευρείας λαϊκής κατανάλωσης και εμφανίζει τη μεγαλύτερη κατά κεφαλήν κατανάλωση από οποιοδήποτε άλλο ελληνικού ή ξενικού τύπου τυρί που διατίθεται στην τοπική αγορά. (Ανυφαντάκης, 1994)

### 3. ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΤΥΡΙΩΝ ΚΑΙ MAP

Βάσει του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, άρθρο 83, ενότητα Γ, παράγραφος 2: «τα μέσα συσκευασίας των τυριών είναι τα ξύλινα, μεταλλικά, πλαστικά, γυάλινα, πήλινα δοχεία ή βαρέλια, φύλλο από χαρτί, χαρτόνι, αργίλιο ή πλαστικό και οι ασκοί από ζώα». Τα διάφορα είδη ημίσκληρων και σκληρών τυριών που παρασκευάζονται με την κλασσική τεχνολογία παραγωγής, αναπτύσσουν συνήθως κατά τον χρόνο ωρίμανσής τους, μια σχετικά σκληρή επιδερμίδα που τους προσφέρει μία πρώτη προστασία. Για καλύτερη όμως συντήρηση, μετά το πέρας της ωριμάνσεώς τους συσκευάζονται, ώστε να προστατεύονται από την αφυδάτωση και τις επιμολύνσεις. (Μάντης, 1993)

#### 3.1 Γενικά για την συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας (MAP)

Η κανονική σύσταση του αέρα είναι περίπου 78,08% N<sub>2</sub>, 20,96% O<sub>2</sub>, 0,9% Ar και 0,035% CO<sub>2</sub>, ενώ σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις απαντούν άλλα αέρια καθώς και υδρατμοί σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση. Πολλά τρόφιμα αλλοιώνονται γρήγορα όταν διατηρηθούν στον αέρα, από την πρόσληψη ή την αποβολή υγρασίας, την οξείδωση των συστατικών τους από το οξυγόνο και την ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών, όπως οι μύκητες και ορισμένα βακτήρια. Η μικροβιακή ανάπτυξη έχει ως συνέπεια μεταβολές στην υφή, στο χρώμα, στο άρωμα και στην θρεπτική αξία των τροφίμων, οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του τροφίμου. Η αποθήκευση των τροφίμων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα αερίων, διατηρεί την ποιότητα και επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής των προϊόντων, επιβραδύνοντας τις χημικές και βιοχημικές αντιδράσεις αποικοδόμησης και παρεμποδίζοντας την ανάπτυξη μικροοργανισμών αλλοίωσης. (Mullan et al., 2003)

Η χρήση αερίων για τη συντήρηση των τροφίμων είναι γνωστή για περισσότερο από έναν αιώνα, αλλά κατά τη διάρκεια των τελευταίων τριών δεκαετιών έχει υπάρξει ιδιαίτερη αύξηση του όγκου και των εφαρμογών της αποθήκευσης υπό τροποποιημένη ατμόσφαιρα [Modified Atmosphere Packaging (MAP)], για την επίτευξη της παράτασης

της διάρκειας ζωής των τροφίμων. Η MAP περιλαμβάνει την αφαίρεση του αέρα από τη συσκευασία και την αντικατάστασή του με ένα αέριο ή μείγμα αερίων διαφορετικό από την κανονική σύσταση του αέρα. (Αρβανιτογιάννης και συν, 2011)

Συσκευασία Τροποποιημένης Ατμόσφαιρας (Modified Atmosphere Packaging – MAP), ορίζεται ως «ο εγκλεισμός τροφίμων σε υλικά υψηλού φραγμού σε αέρια, στα οποία το περιβάλλον των αερίων έχει αλλάξει, ώστε να επιβραδύνει τον ρυθμό αναπνοής, να μειώσει την μικροβιακή ανάπτυξη και να καθυστερήσει την ενζυματική αλλοίωση, με πρόθεση την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής». (Smith et al, 1990)

Κατά ένα άλλο ορισμό η MAP είναι «η συσκευασία ευαλλοίωτων τροφίμων σε περιβάλλον, στο οποίο έχει επέλθει αλλαγή σύνθεσης της ατμόσφαιρας με την απομάκρυνση του αέρα από τον περιέκτη και την αντικατάστασή του από μίγμα αερίων». (Μπλούκας, 2011)

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ατμόσφαιρα στις συσκευασίες τροφίμων συνεχώς τροποποιείται κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης, εξαιτίας της απορρόφησης των αερίων, της αναπνοής ορισμένων τροφίμων, των βιοχημικών αντιδράσεων και των ανταλλαγών των αερίων μέσω των συσκευασιών. (Αρβανιτογιάννης και συν, 2011)

Η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα επιτυγχάνεται με μηχανική αντικατάσταση του αέρα από το χώρο μεταξύ της συσκευασίας και του προϊόντος. Αυτό γίνεται είτε με διοχέτευση μεγάλης ποσότητας αερίου με πίεση, ώστε να αντικατασταθεί ο αέρας, είτε με αντισταθμιζόμενο κενό, όπου πρώτα απομακρύνεται ο αέρας και κατόπιν διοχετεύεται το επιθυμητό αέριο πλήρωσης της συσκευασίας. Ο δεύτερος τρόπος επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση του  $O_2$ . Η συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας είναι αποτέλεσμα: α) της προόδου που σημειώθηκε τα τελευταία χρόνια στην ανάπτυξη νέων υλικών συσκευασίας, τα οποία ικανοποιούν τις απαιτήσεις κάθε προϊόντος, β) του ενδιαφέροντος που δείχνει η βιομηχανία για τη συντήρηση των τροφίμων με μεθόδους που απαιτούν μικρότερη κατανάλωση ενέργειας και γ) των απαιτήσεων του καταναλωτή για τρόφιμα, τα οποία συνδυάζουν ευκολία στη χρήση τους και μεγάλη διάρκεια συντήρησης, ενώ ταυτόχρονα διατηρούν το νωπό τους χαρακτήρα. (Μπλούκας, 2004)

### 3.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της MAP

Στα πλεονεκτήματα της συσκευασίας τροφίμων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα περιλαμβάνονται: α) η αύξηση της διάρκειας συντήρησης των προϊόντων που μειώνει την ανάγκη της συχνής αντικατάστασής των από τις βιτρίνες-ψυγεία των καταστημάτων πώλησης, β) η καλύτερη και ελκυστικότερη παρουσίαση των προϊόντων στον καταναλωτή, γ) ο εύκολος διαχωρισμός των προϊόντων, τα οποία είναι συσκευασμένα σε φέτες, δ) η δυνατότητα συντήρησης χωρίς την χρήση χημικών συντηρητικών, ε) η δυνατότητα εμπορίας του προϊόντος σε ευρύτερες περιοχές με μειωμένο κόστος μεταφοράς, λόγω της μη συχνής διανομής των και στ) η μείωση του κόστους παραγωγής και αποθήκευσης, λόγω της καλύτερης αξιοποίησης της εργασίας και του διαθέσιμου εξοπλισμού και χώρου.

Μεταξύ των μειονεκτημάτων της συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα αναφέρονται: α) το κόστος αγοράς και εγκατάστασης του αναγκαίου εξοπλισμού, των αερίων και των αναλυτικών οργάνων για τον έλεγχο της σύνθεσης αερίων, β) ο αυξημένος όγκος του συσκευασμένου προϊόντος, που αυξάνει το κόστος μεταφοράς και τις απαιτήσεις χώρου στις προθήκες διάθεσης του προϊόντος, γ) ο κίνδυνος ανάπτυξης παθογόνων μικροοργανισμών στην περίπτωση έκθεσης του προϊόντος σε υψηλές θερμοκρασίες από λανθασμένο χειρισμό των λιανοπωλητών ή των καταναλωτών και δ) η απώλεια κάθε θετικής επίδρασης στην περίπτωση που ο περιέκτης ανοιχθεί ή παρουσιάζει διαρροές (κάτι που δεν γίνεται εύκολα αντιληπτό). (Μπλούκας, 2011)

Η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα δεν μπορεί να βελτιώσει την ποιότητα ενός κακής ποιότητας προϊόντος. Για αυτό είναι απαραίτητο το τρόφιμο να είναι στην υψηλότερη ποιότητα πριν την συσκευασία, ώστε να βελτιστοποιήσει τα οφέλη της τροποποίησης της ατμόσφαιρας. Οι καλές συνθήκες υγιεινής και ο έλεγχος της θερμοκρασίας καθόλη την ψυκτική αλυσίδα, για ευαλλοίωτα προϊόντα, απαιτούνται για την διατήρηση των ποιοτικών ωφελειών και την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής σε τρόφιμα συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. (Mullan, 2003)

### 3.3 Αέρια που χρησιμοποιούνται στην MAP

Τα τρία βασικά αέρια που χρησιμοποιούνται στην συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα είναι το άζωτο ( $N_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και σε ορισμένες περιπτώσεις το οξυγόνο ( $O_2$ ). Η επιλογή του αερίου εξαρτάται ολοκληρωτικά από το υπό συσκευασία τρόφιμο. Χρησιμοποιημένα μόνα τους ή σε συνδυασμό, αυτά τα αέρια συνήθως χρησιμοποιούνται για να εξισορροπήσουν με ασφάλεια την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής με τις βέλτιστες οργανοληπτικές ιδιότητες του τροφίμου. Ευγενή ή αδρανή αέρια, όπως το αργό, χρησιμοποιούνται εμπορικά για προϊόντα όπως ο καφές και προϊόντα σνακ, αν και η βιβλιογραφία στην εφαρμογή και τα πλεονεκτήματά τους είναι περιορισμένη. Αρκετές αναφορές υπάρχουν επίσης σε πειραματική χρήση μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και διοξειδίου του θείου ( $SO_2$ ). (Mullan, 2003)

#### 3.3.1 Διοξείδιο του άνθρακα

Το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) είναι ένα άχρωμο αέριο με ελαφρά δριμεία οσμή σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Είναι ασφύξιγόνο και ελαφρά διαβρωτικό παρουσία υγρασίας. Το διοξείδιο του άνθρακα διαλύεται πλήρως στο νερό (1,57 g/kg σε 100kPa, 20°C). Το αέριο είναι επίσης διαλυτό στα λίπη και σε μερικές άλλες οργανικές ουσίες. (Mullan, 2003) Η μεγάλη του διαλυτότητα μπορεί να μειώσει το pH και μπορεί να προκαλέσει την κατάρρευση της συσκευασίας. (Smith et al., 1990)

Οι συνδυασμένες αρνητικές επιδράσεις που προκαλεί σε διάφορες ενζυμικές και βιοχημικές αντιδράσεις οδηγούν σε μια αύξηση της φάσης προσαρμογής και του χρόνου αναπαραγωγής των αλλοιογόνων μικροοργανισμών. Η ανασταλτική επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται στις χαμηλές θερμοκρασίες λόγω της ενισχυμένης διαλυτότητάς του στο νερό για να σχηματίσει ασθενές ανθρακικό οξύ. Η πρακτική σημασία αυτού είναι ότι η MAP δεν εξαλείφει την ανάγκη για ψύξη. Από την άλλη μεριά, μερικά γαλακτοκομικά προϊόντα μπορούν να αποκτήσουν κηλίδες εξαιτίας των υψηλών επιπέδων του  $CO_2$ . (Αρβανιτογιάννης και συν, 2011)



Το διοξείδιο του άνθρακα είναι ταυτόχρονα βακτηριοστατικό και μυκητοστατικό. (Smith et al., 1990).

Ατμόσφαιρες που περιέχουν CO<sub>2</sub>, συνδυασμένες με συσκευασία υψηλού φραγμού, είναι αποτελεσματικές στην αναστολή ψυχρότροφων μικροοργανισμών, σε ένα μεγάλο εύρος τροφίμων υπό ψύξη. Το CO<sub>2</sub> στην υπό διάλυση μορφή του, και όχι στην αέρια, δρα ως μικροβιοστατικός παράγοντας. Ακόμη και μικρές ποσότητες (5 to 20 mmol), είναι επαρκείς για να αναστείλουν μεγάλο αριθμό μικροοργανισμών. (Mannheim et al, 1996)

Η δράση του διοξειδίου του άνθρακα επί των μικροοργανισμών είναι επιλεκτική. Ευαίσθητοι στην επίδραση του CO<sub>2</sub> είναι οι μύκητες και τα αρνητικά κατά Gram αερόβια αλλοιογόνα βακτήρια. Οι ζύμες είναι ανθεκτικές στην επίδραση του CO<sub>2</sub> και πολύ ανθεκτικότερα τα γαλακτικά βακτήρια. Εάν το συσκευασμένο προϊόν απορροφήσει μεγάλη ποσότητα CO<sub>2</sub>, ο συνολικός όγκος μέσα στη συσκευασία θα μειωθεί, προκαλώντας με αυτόν τον τρόπο την συρρίκνωση της συσκευασίας. Ο κίνδυνος συρρίκνωσης της συσκευασίας είναι μεγαλύτερος στα τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε υγρασία και λίπος, όπως το κρέας και τα ψάρια. (Μπλούκας, 2011)

Η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα αυξάνεται με την μείωση της θερμοκρασίας. Για αυτό τον λόγο, η αντιμικροβιακή δράση του διοξειδίου του άνθρακα είναι σημαντικότερη σε θερμοκρασίες κάτω των 10°C, από ότι στους 15°C ή ψηλότερα. Αυτό έχει σημαντικές εφαρμογές στην συσκευασία τροφίμων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Σε μερικές εφαρμογές η κατάρρευση- συρρίκνωση της συσκευασίας είναι επιθυμητή, όπως για παράδειγμα σε συσκευασία τυριού σε flow-wrap για λιανική πώληση. (Mullan, 2003)

Οι προτεινόμενοι μηχανισμοί δράσης του διοξειδίου του άνθρακα είναι (Devlieghere et al, 2003):

1. Μείωση του pH του τροφίμου
2. Διείσδυση στο κύτταρο, ακολουθούμενη από μείωση του pH του κυτοπλάσματος
3. Συγκεκριμένες δράσεις σε ένζυμα του κυτοπλάσματος
4. Συγκεκριμένες δράσεις σε βιολογικές μεμβράνες

Διάφορες μελέτες έχουν επισημάνει ότι στην επιμήκυνση της διάρκειας ζωής, το CO<sub>2</sub> διαλύεται πρώτα στην υγρή φάση του προϊόντος, πριν την αναστολή δράσης των αναπνευστικών και μικροβιακών συστημάτων. Έτσι το διοξείδιο του άνθρακα στην ατμόσφαιρα της MAP δεν είναι από μόνο του αποτελεσματικός παράγοντας στην αναστολή των μικροοργανισμών. Το CO<sub>2</sub> πρέπει πρώτα να διαλυθεί στο προϊόν και τελικά στα μικροβιακά κύτταρα. Η ποσότητα του CO<sub>2</sub> που διαλύεται στο νερό ελέγχεται από την μερική πίεση CO<sub>2</sub> πάνω από το νερό, καθώς και από τη διαθέσιμη ποσότητα CO<sub>2</sub>, η οποία καθορίζεται από τον υπερκείμενο όγκο και την συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στον υπερκείμενο χώρο. (Hotchkiss et al, 2006)

Κατά την επαφή του διοξειδίου του άνθρακα με το τρόφιμο, ένα μέρος αυτού διαλυτοποιείται στην λιπαρή και την υγρή φάση του τροφίμου και εκεί αναπτύσσει την αντιμικροβιακή του δράση. Η ποσότητα του αερίου που διαλυτοποιείται στο τρόφιμο επηρεάζει την έκταση της αναχαίτισης των μικροοργανισμών σε αυτό.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την δράση του διοξειδίου του άνθρακα είναι οι εξής (Oyugi, 2004):

#### α) Θερμοκρασία

Το διοξείδιο του άνθρακα είναι πιο διαλυτό σε χαμηλή θερμοκρασία, άρα η αποτελεσματικότητά του θα μειωθεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι η θερμοκρασία διατήρησης ενός τροφίμου συσκευασμένου σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν χαμηλότερη.

#### β) Μικροοργανισμοί

Ο τύπος και η φάση ανάπτυξης, στην οποία βρίσκεται ένας μικροοργανισμός επηρεάζουν την δράση του διοξειδίου του άνθρακα. Έχει παρατηρηθεί ότι η ανασταλτική δράση του διοξειδίου του άνθρακα είναι πιο έντονη σε αερόβιους μικροοργανισμούς, ενώ η δράση του μειώνεται όταν οι μικροοργανισμοί βρίσκονται στην φάση της εκθετικής ανάπτυξης. Οι Gram αρνητικοί μικροοργανισμοί επηρεάζονται περισσότερο, ενώ τα γαλακτικά βακτήρια που είναι Gram θετικά αναχαιτίζονται ελάχιστα ή μένουν τελείως ανεπηρέαστα από το διοξείδιο του άνθρακα. Οι ζύμες παρουσιάζουν ανθεκτικότητα σε περιβάλλοντα που περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα, με εξαίρεση αυτές που δεν προκαλούν ζυμώσεις.

Τα περισσότερα είδη μυκήτων παρουσιάζουν ευαισθησία στις ανασταλτικές δράσεις του διοξειδίου του άνθρακα και αναχαιτίζονται σε συγκεντρώσεις αερίου που ξεπερνούν το 15%. Για την αναστολή ανάπτυξης των μυκήτων σε περιβάλλον τροποποιημένης ατμόσφαιρας, σημαντικό παράγοντα αποτελεί η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που επηρεάζει την ανασταλτική του δράση, όπως επίσης και οι ελάχιστες απαιτήσεις σε οξυγόνο που παρουσιάζουν οι μύκητες. Σε γενικές γραμμές οι μύκητες είναι αερόβιοι μικροοργανισμοί και απαιτούν οξυγόνο για την ανάπτυξη, την μεταβολική τους δραστηριότητα, την παραγωγή σπορίων και την εκβλάστηση. Ορισμένοι όμως παρουσιάζουν κάποια αντοχή σε υψηλές συγκεντρώσεις διοξειδίου του άνθρακα (60%) και έχουν πολύ χαμηλές απαιτήσεις σε οξυγόνο (<0.5%). Παρόλα αυτά τα είδη του γένους *Penicillium* με εξαίρεση τον *P.roqueforti* αναχαιτίζονται σημαντικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου, της τάξης του 1%.

#### γ) Αρχική συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα

Η αναστολή της ανάπτυξης των μικροοργανισμών εξαρτάται από την συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που διαλύεται στο τρόφιμο. Η συγκέντρωση που απαιτείται στην συσκευασία ώστε να είναι αποτελεσματική είναι 20-60%. Καθώς η συγκέντρωση του αερίου αυξάνεται πάνω από το 20%, τότε η επίδραση στους αερόβιους μικροοργανισμούς αυξάνεται, ενώ σε αυξήσεις πάνω από το 60% οι αλλαγές είναι αμελητέες.

#### δ) Αναλογία όγκου τροφίμου και υπερκείμενου χώρου μέσα στη συσκευασία

Η τελική συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα που θα διαλυθεί μέσα στο τρόφιμο επηρεάζεται από την αναλογία του υπερκείμενου χώρου και του όγκου του τροφίμου. Η αναλογία όγκου αερίου και τροφίμου είναι συνήθως 2:1 ή 3:1. Αυτή η αναλογία είναι απαραίτητη για να εμποδιστεί η κατάρρευση της συσκευασίας μετά την διαλυτοποίηση μέρους του αερίου στο τρόφιμο.

#### ε) pH του τροφίμου

Κατά την διάλυση του διοξειδίου του άνθρακα στην υγρή φάση του τροφίμου, αυτό ενυδατώνεται και σχηματίζει καρβονικό οξύ. Στη συνέχεια το καρβονικό οξύ διασπάται και σχηματίζει ένα δικαρβονικό ιόν και ένα ιόν υδρογόνου. Σε ένα σύστημα με χαμηλό pH και υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου, η αντίδραση θα κινηθεί προς της πλευρά του διοξειδίου του άνθρακα με αποτέλεσμα όλο και λιγότερο διοξείδιο του

άνθρακα να διαλύεται μέσα στο τρόφιμο, ενώ σε ένα σύστημα με υψηλό pH, το διοξείδιο του άνθρακα θα είναι πιο ευδιάλυτο και θα παρουσιάζει μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση.

#### στ) Διαπερατότητα φιλμ συσκευασίας

Το φιλμ που χρησιμοποιείται για την συσκευασία θα πρέπει να παρουσιάζει χαμηλή διαπερατότητα στο οξυγόνο. Μια πολύ καλή τιμή θα ήταν  $28\text{cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  στους  $23^\circ\text{C}$  και σε 75% σχετική υγρασία.

#### ζ) Ενεργότητα νερού

Η διαλυτότητα του διοξειδίου του άνθρακα στα τρόφιμα αυξάνεται όσο αυξάνεται και η ενεργότητα νερού του τροφίμου, λόγω της παρουσίας όλο και περισσότερου αδέσμευτου νερού στο τρόφιμο. Έτσι το διοξείδιο του άνθρακα έχει τη δυνατότητα να διαλύεται σε μεγαλύτερες ποσότητες και να παρουσιάζει μεγαλύτερη αντιμικροβιακή δράση.

### 3.3.2 Αζωτο

Το άζωτο ( $\text{N}_2$ ) είναι ένα αδρανές αέριο χωρίς οσμή, γεύση ή χρώμα. Έχει χαμηλότερη πυκνότητα από τον αέρα, δεν είναι εύφλεκτο και έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό ( $0,018\text{ g/kg}$  σε  $100\text{kPa}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) και σε άλλα συστατικά των τροφίμων. Το άζωτο δεν ευνοεί την ανάπτυξη αερόβιων μικροοργανισμών και για αυτό αναστέλλει την ανάπτυξη αερόβιων αλλοιογόνων, αλλά δεν εμποδίζει την ανάπτυξη αναερόβιων βακτηρίων. Η χαμηλή διαλυτότητα του αζώτου στα τρόφιμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εμποδίσει την κατάρρευση της συσκευασίας. (Mullan, 2003) Έτσι η παρουσία του αζώτου εξισορροπεί την πίεση στο εσωτερικό της συσκευασίας και αποτρέπει τη συρρίκνωση του περιέκτη, διατηρώντας σταθερό τον όγκο του. Ωστόσο, ο κύριος λόγος για τον οποίο χρησιμοποιείται το άζωτο είναι να εκδιώξει το οξυγόνο από τον περιέκτη πριν από το ερμητικό του κλείσιμο. Έτσι στον ερμητικά κλεισμένο περιέκτη, η συγκέντρωση οξυγόνου που παραμένει στη συσκευασία είναι μικρή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιβραδύνεται σημαντικά η οξείδωση των διαφόρων συστατικών και να παρεμποδίζεται η ανάπτυξη των αερόβιων αλλοιογόνων μικροοργανισμών. (Μπλούκας, 2011)

### 3.3.3 Οξυγόνο

Το οξυγόνο είναι ένα άχρωμο, άοσμο αέριο, το οποίο είναι ισχυρά δραστικό και συντηρεί την καύση. Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (0,040 g/kg σε 100kPa, 20°C). Το οξυγόνο συντελεί σε διάφορων τύπων αντιδράσεις αλλοίωσης στα τρόφιμα συμπεριλαμβανομένων της οξείδωσης του λίπους, αντιδράσεων αμαύρωσης και οξείδωσης χρωστικών, βιταμινών και αρωματικών ουσιών. Τα περισσότερα από τα κοινά αλλοιογόνα βακτήρια και οι μύκητες απαιτούν οξυγόνο για την ανάπτυξή τους. Για τον λόγο αυτό, προκειμένου να αυξηθεί η διάρκεια ζωής των τροφίμων, η ατμόσφαιρα της συσκευασίας πρέπει να περιέχει χαμηλή συγκέντρωση υπολειπόμενου οξυγόνου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε μερικά τρόφιμα, το οξυγόνο σε χαμηλή συγκέντρωση μπορεί να έχει καλά αποτελέσματα σε θέματα ποιότητας και ασφάλειας (για παράδειγμα μη επιθυμητές αλλαγές χρώματος σε κόκκινο κρέας), και αυτό πρέπει να λαμβάνεται υπόψη κατά την επιλογή της σύστασης των αερίων για την συσκευασία τροφίμων. (Mullan, 2003)

### 3.3.4 Μονοξείδιο του αζώτου

Το μονοξείδιο του αζώτου είναι ένα άχρωμο, άγευστο και άοσμο αέριο, πολύ δραστικό και πολύ εύφλεκτο. Έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, αλλά είναι σχετικά διαλυτό σε αρκετούς οργανικούς διαλύτες. Το μονοξείδιο του άνθρακα έχει μελετηθεί στην τροποποιημένη ατμόσφαιρα στο κρέας και η χρήση του έχει εγκριθεί στις ΗΠΑ για την πρόληψη της αμαύρωσης σε συσκευασμένο μαρούλι. Η εμπορική του εφαρμογή έχει περιοριστεί, λόγω της τοξικότητάς του και του σχηματισμού δυνητικά εκρηκτικών μιγμάτων με τον αέρα. (Mullan, 2003)

### 3.3.5 Ευγενή αέρια

Τα ευγενή αέρια είναι μια οικογένεια στοιχείων που χαρακτηρίζονται από την έλλειψη δραστικότητας και συμπεριλαμβάνει το ήλιο (He), το αργό (Ar), το ξένο (Xe) και το νέο (Ne). Αυτά τα αέρια χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών σε τρόφιμα, όπως προϊόντα σνακ με βάση την πατάτα. Ενώ από επιστημονικής άποψης είναι δύσκολο να εξηγηθεί πως η χρήση ευγενών αερίων θα προσέφερε κάποιο πλεονέκτημα στην συντήρηση, συγκριτικά με το άζωτο, παρόλα αυτά χρησιμοποιούνται. (Mullan, 2003)

### 3.4 Εφαρμογή της MAP σε τυριά

Οι κύριοι μηχανισμοί αλλοιώσεων των γαλακτοκομικών είναι η μικροβιακή αύξηση και η οξείδωση. Ο τύπος της αλλοίωσης που επιδρά σε ένα γαλακτοκομικό προϊόν θα εξαρτηθεί από τις εγγενείς ιδιότητές του. Για παράδειγμα, τα προϊόντα με χαμηλή ενεργότητα νερού όπως τα σκληρά τυριά, αλλοιώνονται γενικά από μούχλες, ενώ τα προϊόντα με υψηλότερη ενεργότητα νερού όπως οι κρέμες και τα μαλακά τυριά είναι ευαίσθητα στις ζύμες και τη βακτηριακή αλλοίωση, την οξείδωση (τάγγιση) και φυσικό διαχωρισμό. (Αρβανιτογιάννης και συν, 2011)

Η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα αποτελεί την πιο σύγχρονη μέθοδο με κύριο πλεονέκτημα την επιμήκυνση της διατηρησιμότητας του τυριού στο ράφι. Σε αυτό το είδος συσκευασίας συμπεριλαμβάνεται και αυτή υπό κενό, αλλά κατά βάση ο όρος αφορά συσκευασία με αέριο ή μίγματα διαφορετικά από τον αέρα. Η συσκευασία υπό κενό επιμηκώνει τη διάρκεια ζωής του τυριού, αλλά έχει το μειονέκτημα ότι δεν ανοίγει εύκολα και επί πλέον δίνει στο προϊόν μια χαμηλής ποιότητας πλαστική εμφάνιση. Αντίθετα με τη χρήση αερίων, αυτή ανοίγει ευκολότερα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τη συσκευασία μαλακών ή εύθρυπτων τυριών, χωρίς να αλλοιώσει το σχήμα τους, γεγονός το οποίο δεν μπορεί να αποφευχθεί κατά τη συσκευασία υπό κενό. (Ανυφαντάκης, 2004)

Η τροποποιημένη ατμόσφαιρα στην περίπτωση των τυριών συμβάλλει στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης μικροοργανισμών που αλλοιώνουν τα τυριά, και κυρίως των ζυμών και των μυκήτων. Το CO<sub>2</sub> ενώνεται με την υγρασία του τυριού και σχηματίζει ανθρακικό οξύ, προκαλώντας και μια μικρή μείωση του pH του. Παράλληλα λόγω μείωσης του CO<sub>2</sub> στον υπερκείμενο χώρο της συσκευασίας, παρατηρείται και μια ελαφριά συρρίκνωση του υλικού συσκευασίας. Αντίθετα το N<sub>2</sub> που συμπεριφέρεται ως αδρανές αέριο, διορθώνει αυτή την παραμόρφωση που προκαλεί η ελάττωση του CO<sub>2</sub>. Από τα δυο αυτά αέρια, μόνο το CO<sub>2</sub> εμποδίζει την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και εξασφαλίζει τη συντήρηση του προϊόντος, ενώ το N<sub>2</sub> συμπεριφέρεται έναντι των μικροοργανισμών μόνο ως αδρανές αέριο. Ο συνδυασμός του N<sub>2</sub> και του CO<sub>2</sub> με τη μορφή μίγματος, σε διάφορες αναλογίες που καθορίζονται από τα πλαστικά

συσκευασίας, επιτρέπει την καλή συντήρηση του προϊόντος και την καλή εμφάνιση της συσκευασίας του.

Είναι ανάγκη να σημειωθεί ότι η βακτηριοστατική δράση του CO<sub>2</sub> είναι αποτελεσματική κυρίως σε T<5°C. Για αυτό το λόγο θα πρέπει τα συσκευασμένα τυριά σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα να διατηρούνται σε μη διακεκομμένη αλυσίδα ψύχους από τη στιγμή συσκευασίας μέχρι και το κατάστημα πώλησης.

Η MAP χρησιμοποιείται ολοένα και περισσότερο στην συσκευασία των τυριών. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του άνθρακα εμφανίζει επίσης αυξητική τάση, καθώς εκτός από το πλεονέκτημα της χαμηλής συγκέντρωσης υπολειπόμενου οξυγόνου, επιτυγχάνεται και μια σφιχτή συσκευασία λόγω της διάλυσής του. (Mullan, 2003)

Με άλλα λόγια το μειονέκτημα της συρρίκνωσης της συσκευασίας χρησιμοποιείται ως πλεονέκτημα στην συσκευασία τυριών σε σφήνες. Η απορρόφηση CO<sub>2</sub> από το τυρί, συρρικνώνει το φιλμ γύρω από το τυρί, το οποίο δημιουργεί μια συσκευασία με ελαφρά εμφάνιση κενού. (Church, 1994)

Επειδή υπάρχουν πολλοί τύποι τυριών που διαφέρουν μεταξύ τους στη σύσταση και στη διάρκεια διατηρησιμότητάς τους, για το λόγο αυτό και η εφαρμογή της συσκευασίας σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα για κάθε τυρί αξιολογείται χωριστά. Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπόψη είναι ότι μερικά από αυτά παράγουν CO<sub>2</sub>, ενώ άλλα όχι. (Ανυφαντάκης, 2004)

Τα σκληρά τυριά όπως το Cheddar, συσκευάζονται σε ατμόσφαιρα 100% CO<sub>2</sub>, η οποία οπτικά είναι παρόμοια με αυτή της συσκευασίας υπό κενό. Η χρήση όμως μόνο CO<sub>2</sub> έχει βρεθεί ότι προκαλεί σπογγώδη υφή στο τυρί, ενώ το N<sub>2</sub> ξήρανση. Ως άριστο μίγμα για τη συσκευασία σκληρών τυριών έχει προταθεί το 75% CO<sub>2</sub>/ 25% N<sub>2</sub>. Ένα συχνό όμως πρόβλημα που παρουσιάζεται στα τυριά με MAP είναι η κατακρήμνιση ασβεστίου στην επιφάνειά τους, η οποία δε συμβαίνει στη συσκευασία υπό κενό. (Ανυφαντάκης, 2004)

Τα τεμαχισμένα και τριμμένα σκληρά τυριά, όπως το Cheddar, Mozzarella, Emmental και Gruyere συσκευάζονται επίσης σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Στα προϊόντα αυτά

δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί 100% CO<sub>2</sub>, καθώς η προσρόφησή του από το τυρί προκαλεί συρρίκνωση της συσκευασίας, σπάσιμο του τυριού και γενικά επηρεάζει το διαχωρισμό των τεμαχίων. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιείται το μίγμα 70% CO<sub>2</sub>/30% N<sub>2</sub>. (Ανυφαντάκης, 2004)

Στα μαλακά τυριά και αυτά που ωριμάζουν με μύκητες στην επιφάνειά τους, η συσκευασία υπό κενό δεν συνιστάται εξαιτίας της δομής τους, αλλά και του γεγονότος ότι η παρουσία μικρού ποσοστού O<sub>2</sub> είναι απαραίτητη, προκειμένου να επιτυγχάνεται ελεγχόμενη ανάπτυξη μούχλας. Η συσκευασία τυριών, όπως τα Camembert, Brie, Corgonzola, Taleggio και Stilton σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα απαιτεί ιδιαίτερα υλικά συσκευασίας και μίγματα αερίων διαφορετικά για κάθε τυρί.

Τέλος, επειδή τα φρέσκα τυριά και αυτά που δεν ωριμάζουν (Cottage, Quarg κλπ) είναι ιδιαίτερα ευαλλοίωτα και έχουν μικρή διάρκεια διατηρησιμότητας, εξαιτίας της ανάπτυξης σε αυτά ψυχρότροφων και Gram αρνητικών βακτηρίων, η εφαρμογή της MAP είναι προτιμότερη από τη χρήση συντηρητικών (σορβικά) κατά τη συσκευασία, καθόσον τα τελευταία επηρεάζουν τη γεύση. Η εισαγωγή μίγματος 67,1% CO<sub>2</sub>/ 26,3% N<sub>2</sub>/ 6,6% O<sub>2</sub> κατά τη συσκευασία των τυριών αυτών, μπορεί να αυξήσει τη διατηρησιμότητά τους μέχρι 40 ημέρες περίπου. (Ανυφαντάκης, 2004)

Τόσο με την αποθήκευση υπό κενό, όσο και υπό τροποποιημένη ατμόσφαιρα, επιτυγχάνεται παρόμοια διάρκεια ζωής. Τα σκληρά τυριά συσκευάζονται γενικά σε CO<sub>2</sub>, το οποίο είναι πολύ αποτελεσματικό στην παρεμπόδιση της αύξησης των μούχλων. Τα μαλακά τυριά συσκευάζονται σε μίγματα CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, τα οποία μπορούν επίσης να εμποδίσουν τη βακτηριακή αλλοίωση και την οξείδωση. Για το μαλακό ή τριμμένο τυρί συστήνεται αποθήκευση υπό N<sub>2</sub> 40% / CO<sub>2</sub> 60%. Η MAP είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για τα εύθρυπτα τυριά, όπως τα Lancashire και το τριμμένο τυρί, όπου η συσκευασία υπό κενό θα προκαλούσε ανεπιθύμητη συμπίεση. (Αρβανιτογιάννης και συν, 2011)

Σε μελέτη για συσκευασία Ανθότυρου σε MAP, η συσκευασία σε μίγμα αερίων 70%/30% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> αύξησε την διάρκεια ζωής περισσότερο από την 30%/70% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> και την συσκευασία υπό κενό. (Papaioannou et al, 2006)



Σε τριμμένη Γραβιέρα, η συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα 100% N<sub>2</sub>, τετραπλασίασε την διάρκεια ζωής του τυριού, σε σχέση με συσκευασία χωρίς τροποποιημένη ατμόσφαιρα. (Mexis et al, 2010)

Συνοψίζοντας, στην περίπτωση των τυριών, για να επιτευχθεί αποτελεσματική συσκευασία πρέπει να αναγνωριστεί το γεγονός ότι τα τυριά είναι ένα πολύπλοκο οικοσύστημα, στο οποίο λαμβάνουν χώρα πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των καλλιεργειών εκκίνησης, των επιμολυντών, με τα συστατικά του τυριού υπό τις συνθήκες αποθήκευσης. Η κατανόηση αυτών των παραμέτρων βοηθά στην αναγνώριση των μικροοργανισμών, που είναι υπεύθυνοι για την αλλοίωση σε κάθε περίπτωση, έτσι ώστε να αναπτυχθούν τα κατάλληλα συστήματα αποθήκευσης για να εξασφαλιστεί η ασφάλεια και η συνολική του ποιότητα. (Floros et al, 2000)

### **3.5 Υλικά συσκευασίας**

Η επιλογή των πιο κατάλληλων υλικών συσκευασίας είναι απαραίτητη για την διατήρηση της ποιότητας και της ασφάλειας τροφίμων συσκευασμένων σε MAP. Τα πλαστικά υλικά εκτιμώνται περίπου στο ένα τρίτο των συνολικών απαιτούμενων υλικών για εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων και η χρήση του προβλέπεται να αυξηθεί. Η σχετική ευκολία στην διαμόρφωση, το χαμηλό βάρος, η υψηλή διαύγεια, η θερμοσυγκόλληση, και η αντοχή είναι μερικές από τις ιδιότητες που κάνουν τα πλαστικά κατάλληλα υλικά για συσκευασία τροφίμων. Εξελίσξεις στην επεξεργασία των πολυμερών δίνουν την δυνατότητα βελτιωμένων πλαστικών που ταιριάζουν καλύτερα σε συγκεκριμένες εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. Παρόλα αυτά, κανένα πλαστικό από μόνο του δεν έχει τις ιδιότητες, που να το κάνουν να ικανοποιεί όλες τις εφαρμογές συσκευασίας τροφίμων. (Mullan, 2003)

Κατάλληλα υλικά συσκευασίας είναι: α) οι πλαστικές μεμβράνες, β) οι πολύφυλλες μεμβράνες και οι μεμβράνες συνεξόθησης και γ) οι ημιδύσκαμπτοι πλαστικοί περιέκτες, όπως δίσκοι, κύπελλα, σκαφάκια κα. (Μπλούκας, 2011)

Τα πλαστικά υλικά συσκευασίας μπορεί να αποτελούνται από ένα μόνο στρώμα, που σχηματίζεται από ένα μόνο πλαστικό, αλλά τα περισσότερα φιλμ για MAP, αν όχι όλα, είναι πολυστρωματικές δομές σχηματιζόμενα από διάφορα στρώματα (φύλλα) διαφορετικών πλαστικών. Χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνολογίες, όπως η συνεξώθηση ή η πολυστρωματοποίηση, είναι δυνατόν να συνδυάσουμε διαφορετικούς τύπους πλαστικών για να δημιουργήσουμε μεμβράνες, φύλλα, ή σκληρά σκαφάκια. Με προσεκτική επιλογή κάθε συστατικού πλαστικού, είναι δυνατόν να σχεδιάσουμε ένα υλικό που να έχει τις ιδιότητες κλειδιά της συσκευασίας, για να ταιριάζει απόλυτα στις απαιτήσεις του συστήματος προϊόν/συσκευασίας. (Mullan, 2003)

Η επιτυχία ή η αποτυχία της MAP, τόσο για αναπνέοντα, όσο και για μη αναπνέοντα τρόφιμα, εξαρτάται από τη μη διαπερατότητα των υλικών συσκευασίας στο οξυγόνο και στο διοξείδιο του άνθρακα, ώστε να παραμείνει το σωστό μίγμα αερίων στον υπερκείμενο χώρο της συσκευασίας. (Smith, 1990)

Τα πλέον συχνά χρησιμοποιούμενα πλαστικά στη συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας δίνονται στον πίνακα 3.5.1. (Mullan et al, 2003), ενώ όλα τα πλαστικά με τις συντομογραφίες τους, τις Αγγλικές και Ελληνικές ονομασίες τους φαίνονται στον πίνακα 3.5.2 του παραρτήματος.

Πίνακας 3.5.1. Πλαστικά που χρησιμοποιούνται στη MAP (Mullan & McDowell, 2003)

| Πλαστικό   | Εφαρμογές                            |
|--|--------------------------------------|
| UPVC/PE  | Κατασκευή δίσκων με θερμομορφοποίηση |
| PET/PE   | Κατασκευή δίσκων με θερμομορφοποίηση |
| PP/EVOH/PE   | Κατασκευή δίσκων με θερμομορφοποίηση |
| PS/EVOH/PE   | Κατασκευή δίσκων με θερμομορφοποίηση |
| PET/EVOH/PE  | Κατασκευή δίσκων με θερμομορφοποίηση |
| PP καλυμμένο με PVDC/PE  | Μεμβράνη κάλυψης                     |
| PET καλυμμένο με PVDC/PE   | Μεμβράνη κάλυψης                     |
| PA/PE  | Μεμβράνη κάλυψης                     |
| PA/PE  | Μεμβράνη περιτύλιξης                 |
| PA/Ιονομερή  | Μεμβράνη περιτύλιξης                 |
| PA/EVOH/PE   | Μεμβράνη περιτύλιξης                 |
| PET  | Κατασκευή προκατασκευασμένων δίσκων  |
| PP   | Κατασκευή προκατασκευασμένων δίσκων  |
| UPVC/PE  | Κατασκευή προκατασκευασμένων δίσκων  |
| UPVC: μη πλαστικοποιημένο πολυβινυλοχλωρίδιο<br>PE: πολυαιθυλένιο<br>PET: πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας<br>PP: πολυπροπυλένιο<br>EVOH: αιθυλενο-βινυλική αλκοόλη<br>PS: πολυστυρόλιο<br>PVDC: πολυβινυλιδενοχλωρίδιο<br>PA: πολυαμίδιο (nylon) |                                      |

Η επιλογή του πλέον κατάλληλου πλαστικού για τη συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα ενός συγκεκριμένου προϊόντος γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τις παρακάτω ιδιότητες (Μπλούκας, 2011):

α. Καταλληλότητα για τρόφιμα. Το πλαστικό πρέπει να είναι ασφαλές και να μην επιτρέπει τη μετανάστευση ουσιών στα τρόφιμα σε επίπεδα μεγαλύτερα από τα επιτρεπόμενα όρια.

β. Διαπερατότητα σε υδρατμούς και αέρια. Ο περιέκτης πρέπει να εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή στεγανότητα στους υδρατμούς και τα αέρια, όπου απαιτείται, ώστε να διατηρείται σταθερή η σύνθεση τους για όσο το δυνατόν μεγαλύτερο διάστημα ή να διαθέτει ελεγχόμενη διαπερατότητα, ανάλογα με τις απαιτήσεις του προϊόντος.

γ. Οπτικές ιδιότητες. Ο περιέκτης πρέπει να είναι ελκυστικός στον καταναλωτή, για αυτό πρέπει να έχει μεγάλη στιλπνότητα και τουλάχιστον η επάνω του πλευρά πρέπει να είναι διαφανής.

δ. Μηχανικές ιδιότητες. Να παρουσιάζει την απαιτούμενη αντοχή στο σχίσσιμο και τη διάτρηση, ιδιαίτερα στις περιπτώσεις στις οποίες το συσκευασμένο προϊόν έχει αιχμηρά σημεία, τα οποία είναι δυνατόν να προξενήσουν βλάβη στον περιέκτη.

ε. Αντιθαμπωτικές ιδιότητες. Να εμποδίζει τη συμπύκνωση των υδρατμών στην εσωτερική επιφάνεια του περιέκτη, γεγονός που μειώνει τη διαφάνεια και την ελκυστικότητα της συσκευασίας. Αυτό επιτυγχάνεται με την κάλυψη της μεμβράνης που θα αποτελέσει την εσωτερική επιφάνεια του περιέκτη με χημικές ουσίες, όπως οι εστέρες των λιπαρών οξέων. Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να διασκορπίζουν τις σταγόνες νερού που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση των υδρατμών και εμποδίζουν το θάμπωμα του περιέκτη.

στ. Ικανότητα θερμοσυγκόλλησης. Το πλαστικό υλικό πρέπει να εξασφαλίζει ισχυρή θερμοσυγκόλληση, χωρίς μικροοπές και ατέλειες, ώστε να αποφευχθούν οι διαρροές, οι οποίες οδηγούν στην αναποτελεσματικότητα της συσκευασίας.

### **3.6 Μηχανές συσκευασίας**

Οι περιέκτες που χρησιμοποιούνται και ο αντίστοιχος εξοπλισμός για τη συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα διακρίνονται σε τρεις τύπους (Μπλούκας, 2004):

1. Περιέκτες από θερμομορφοποίηση (θερμοδιαμορφούμενοι) μεμβράνης. Πρόκειται για διαμόρφωση φύλλων από θερμοπλαστικά υλικά, τα οποία θερμαίνονται πρώτα για να γίνουν εύπλαστα και στη συνέχεια υποχρεώνονται να πάρουν τη μορφή ενός ανοιχτού αντικειμένου συμπιεζόμενα μηχανικά ή με τη βοήθεια πεπιεσμένου αέρα ή με κενό. Συνήθως η διαμόρφωση γίνεται με συνδυασμό πίεσης και κενού (vacuum forming). Με την τεχνική της θερμοδιαμόρφωσης παράγονται διάφορα είδη συσκευασίας, όπως κεσέδες γιαουρτιού, κύπελλα παγωτού, θήκες ζαχαροπλαστικής, φρούτων και αυγών, δίσκοι για νωπά τρόφιμα, βάσεις πολλαπλής συσκευασίας, φαρμακευτικά μπλίστερ και συσκευασίες σε κάρτα (Στασινόπουλος, 1991). Τα θερμοδιαμορφωμένα υλικά συσκευασίας αγοράζονται έτοιμα από το συσκευαστή του προϊόντος ή παράγονται σε μια φάση κατά τη διάρκεια της συσκευασίας, σε μηχανές ανάλογες με εκείνες της επιδερμικής συσκευασίας (σχήμα 3.6.1). Επιπλέον, οι μηχανές αυτές είναι εφοδιασμένες με σύστημα έκχυσης του μίγματος αερίων μετά τη δημιουργία του κενού και πριν το ερμητικό κλείσιμο του περιέκτη. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως στη συσκευασία σε ατομικές μερίδες προϊόντων κρέατος, πουλερικών, αλιευμάτων, τυριών κλπ. (Μπλούκας, 2004)



Σχήμα 3.6.1 Σχηματική απεικόνιση συσκευαστικής μηχανής (Μπλούκας, 2004)

2. Περιέκτες σε σακίδια τύπου μαξιλάρι (cushion-type bags). Κατασκευάζονται σε μηχανές, στις οποίες η πλαστική μεμβράνη διαμορφώνεται σε ένα συνεχή

σωλήνα στον οποίο εισέρχεται το προϊόν. Ο αέρας που περιβάλλει το προϊόν εκδιώκεται από το ρεύμα αερίου, κατά κανόνα αζώτου και λίγο πριν κλείσει ο περιέκτης εγχέεται το μίγμα αερίων από ειδικό ακροφύσιο. Τα άκρα του σακιδίου κλείνουν με θερμοσυγκόλληση και το σακίδιο με το προϊόν αποκόπτεται από τον πλαστικό σωλήνα με ειδικά μαχαίρια.

3. Προκατασκευασμένοι περιέκτες με βαλβίδα. Οι περιέκτες αυτοί κατά κανόνα έχουν τη μορφή σακούλας στην οποία έχει τοποθετηθεί ειδική βαλβίδα, όπως στην περίπτωση της συσκευασίας bag-in-box. Το προϊόν εισάγεται στον περιέκτη, ο οποίος κλείνει με θερμοσυγκόλληση. Με τη βοήθεια ειδικής συσκευής, που προσαρμόζεται στη βαλβίδα, αρχικά στον περιέκτη δημιουργείται κενό και στη συνέχεια εγχέεται το μίγμα αερίων και η βαλβίδα κλείνει ερμητικά. Η μέθοδος αυτή ενδείκνυται στη συσκευασία προϊόντων μεγάλου μεγέθους.

## **4. ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΑ ΤΥΡΙΩΝ**

### **4.1 Η σημασία των μικροοργανισμών στα τυριά**

Η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στα τρόφιμα προκαλεί είτε την αλλοίωση των συστατικών τους, είτε σε άλλες περιπτώσεις την παραγωγή νέων τροφίμων.

Η αλλοίωση των τροφίμων προκαλείται από την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και κυρίως των βακτηρίων και των μυκήτων. Οι μικροοργανισμοί μετατρέπουν τα θρεπτικά συστατικά σε ενέργεια την οποία χρησιμοποιούν για την ανάπτυξή τους. Η εξάντληση του θρεπτικού περιεχομένου ενός τροφίμου καθώς επίσης και η έκκριση των παραπροϊόντων από την βιοχημική διαδικασία που λαμβάνει χώρα είναι δύο πράγματα που συμβάλουν στην αλλοίωση των τροφίμων.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών στα τρόφιμα γίνεται «για καλό σκοπό» και οδηγεί στην παραγωγή και διατήρηση ορισμένων τύπων τροφίμων. Η ζύμωση αποτελεί αδιαμφισβήτητα την αρχαιότερη εφαρμογή της βιοτεχνολογίας και αναφέρεται στην μεταβολική διαδικασία με την οποία οι μικροοργανισμοί παράγουν ενέργεια απουσία οξυγόνου και άλλων τελικών δεκτών ηλεκτρονίων, στην αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων.

#### **4.1.1 Ζύμωση γαλακτοκομικών προϊόντων**

Οι μικροοργανισμοί που παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των γαλακτοκομικών προϊόντων χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, πρωτογενής και δευτερογενής μικροχλωρίδα. Τα προϊόντα που υφίστανται ζύμωση μόνο από την πρωτογενή μικροχλωρίδα λέγονται μη-ωριμασμένα και αυτά που ζυμώνονται από την πρωτογενή και την δευτερογενή μικροχλωρίδα λέγονται ωριμασμένα. Στην πρωτογενή μικροχλωρίδα ανήκουν τα

ζυμωτικά γαλακτικά βακτήρια που προκαλούν την πήξη του γάλακτος. Στην δευτερογενή μικροχλωρίδα ανήκουν διάφορα άλλα γένη βακτηρίων, ζύμες και μύκητες οι οποίοι χρησιμοποιούνται μόνο για κάποιους τύπους επιφανειακής ωρίμανσης τυριών. Οι διάφοροι συνδυασμοί μικροχλωρίδας καθορίζουν το τελικό προϊόν που θα προκύψει από την ζύμωση.

Το τυρί είναι ένα σημαντικό προϊόν ζύμωσης από γαλακτικά βακτήρια με μεγάλο χρόνο ζωής. Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητάς τους σε νερό και του όξινου pH, στα τυριά αναχαιτίζεται η βακτηριακή ανάπτυξη. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να καθυστερεί σημαντικά η αλλοίωση των τυριών σε σχέση με άλλα γαλακτοκομικά προϊόντα. (Yim et al, 2003)

#### **4.1.2 Μικροβιακή αλλοίωση γαλακτοκομικών προϊόντων**

Οι μικροοργανισμοί που προκαλούν αλλοιώσεις στα γαλακτοκομικά προϊόντα ανήκουν στις εξής κατηγορίες: ψυχρότροφα βακτήρια, coliform, γαλακτικά βακτήρια, μύκητες, σπορογόνα βακτήρια.

Η κυριότερες πηγές των αλλοιογόνων μικροοργανισμών είναι η επιμόλυνση του γάλακτος και η επιμόλυνση των τελικών προϊόντων. Η υψηλή θρεπτική φύση των γαλακτοκομικών προϊόντων τα κάνει ιδιαίτερα ελκυστικά υποστρώματα για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών. Το γάλα περιέχει διαθέσιμο νερό και θρεπτικά στοιχεία, ενώ έχει και σχεδόν ουδέτερο pH. Το σάκχαρο του γάλακτος, η λακτόζη, δεν χρησιμοποιείται από πολλούς τύπους βακτηρίων, ενώ οι πρωτεΐνες και τα λιπίδια θα πρέπει αρχικά να διασπαστούν από τα ένζυμα ώστε να επιτραπεί η μικροβιακή ανάπτυξη. Η επιμόλυνση του γάλακτος λαμβάνει χώρα κυρίως στους χώρους συλλογής και επηρεάζεται πολύ από τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν εκεί. Αλλοιογόνοι μικροοργανισμοί μεταφέρονται στα γαλακτοκομικά προϊόντα από το νερό που χρησιμοποιείται για την παραγωγή της άλμης, από τον αέρα στους χώρους ωρίμανσης και συσκευασίας και από τα υλικά συσκευασίας. Οι μύκητες μπορούν να επιμολύνουν ένα χώρο και να παραμείνουν εκεί για χρονικό διάστημα πάνω από 7 χρόνια.



Όσον αφορά τα τυριά, οι παράγοντες που επηρεάζουν την αλλοίωση είναι η ενεργότητα νερού, το pH, η αναλογία άλατος/υγρασίας, η θερμοκρασία, τα χαρακτηριστικά των καλλιεργειών εκκίνησης, ο τύπος και η βιωσιμότητα των μικροοργανισμών επιμόλυνσης και τα χαρακτηριστικά και η ποσότητα των ενζύμων. Λόγω της πληθώρας των μεταβλητών που επηρεάζουν τις μεταβολικές αντιδράσεις, τα τυριά παρουσιάζουν μια μεγάλη γκάμα χαρακτηριστικών αλλοίωσης. Τα μαλακά ή τα μικρής ωρίμανσης τυριά τα οποία έχουν σχετικά υψηλό pH και χαμηλή αναλογία άλατος/ υγρασίας αλλοιώνονται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Αντίθετα τα τυριά μακράς ωρίμανσης διατηρούν για μεγάλο χρονικό διάστημα τα οργανοληπτικά τους χαρακτηριστικά λόγω του σχετικά χαμηλού pH, της χαμηλής ενεργότητας νερού και του χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Η αρχική θερμοκρασία της άλμης, το pH και η θερμοκρασία αποθήκευσης είναι παράγοντες που επηρεάζουν την ανάπτυξη αλλοιογόνων μικροοργανισμών, όπως οι *Enterobacter* και *Pseudomonas*. Μερικοί από τους αλλοιογόνους μικροοργανισμούς έχουν την δυνατότητα να αναπτύσσονται σε σχετικά χαμηλές τιμές pH σε συνάρτηση με την θερμοκρασία επώασης. Η ανάπτυξη των μυκήτων σε συσκευασμένα τυριά επηρεάζεται κατά κύριο λόγο από την συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> μέσα στη συσκευασία και από την ενεργότητα νερού των τυριών. (Ledenbach et al, 2009)

## **4.2 Η ανάπτυξη των μυκήτων στα τυριά**

### **4.2.1 Συμβολή των μυκήτων στην ωρίμανση των τυριών**

Οι μύκητες θεωρούνται λιπολυτικοί μικροοργανισμοί και πιστεύεται, ότι με τη λιπολυτική τους δράση συμβάλλουν πιθανόν στη γεύση και το άρωμα των τυριών.

Έρευνες για τη λιπολυτική δράση των μυκήτων έδειξαν ότι μερικοί από αυτούς απελευθερώνουν πολύ μικρές ποσότητες χαμηλού M.B. λιπαρών οξέων (π.χ. *Mucor*

*racemosus*), άλλοι κάπως μεγαλύτερες (π.χ. *Fusarium roseum*), ενώ μερικοί αισθητά μεγαλύτερες ποσότητες (π.χ. *Penicillium roqueforti*).

Οι μύκητες διαθέτουν επίσης πρωτεολυτικές ικανότητες. Βρέθηκε έτσι, ότι πρωτεάσες των μυκήτων *Penicillium roqueforti*, και *P. caseicolum* δρουν στην α<sub>s</sub>1 και β-καζεΐνη και αυξάνουν τα ποσοστά του διαλυτού και μη πρωτεϊνικού αζώτου, ενώ ελευθερώνουν μικρές ποσότητες ελεύθερων αμινοξέων σε τυριά.

Λόγω των προηγούμενων ιδιοτήτων τους, ορισμένοι από αυτούς χρησιμοποιούνται ως καλλιέργειες για την παρασκευή διαφόρων ποικιλιών τυριών, στα οποία προσδίδουν χαρακτηριστική γεύση και άρωμα. Έτσι το *Penicillium candidum* χρησιμοποιείται για την παρασκευή των τυριών Camembert και Brie, το *Penicillium roqueforti* στο τυρί Roquefort και το *P. glaucum* στο τυρί Gorgonzola. (Λιτοπούλου, 1996)

#### 4.2.2 Σφάλματα από μύκητες

Βάσει του Κώδικα Τροφίμων και Ποτών, Άρθρο 83, Ενότητα Γ, παράγραφος 1.2: «Θεωρείται ακατάλληλο για βρώση ή επικίνδυνο για τη Δημόσια Υγεία τυρί που:

- έχει σήψη, ευρωτίαση ή άλλη αλλοίωση οφειλόμενη σε φυσικοχημικά αίτια ή μικροβιακή δράση,
- έχει τοξίνες»

Μεταξύ των γαλακτοκομικών προϊόντων, το τυρί είναι το μόνο προϊόν στο οποίο αναπτύσσονται τόσο εύκολα οι μύκητες. Τα γένη που απομονώνονται κυρίως από τα τυριά είναι οι *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Geotrichum*, *Mucor* και *Trichoderma*. Από τα παραπάνω πιο συχνά συναντάμε το γένος *Penicillium*. (Sengun et al, 2008). Η ανάπτυξη των μυκήτων στην επιφάνεια των τυριών είναι ανεπιθύμητη όχι μόνο για αισθητικούς λόγους, αλλά γιατί επιπλέον προσδίδουν δυσοσμίες στο προϊόν (Λιτοπούλου, 1996). Οι αλλαγές αυτές επηρεάζουν την ποιότητα των προϊόντων. Η ανάπτυξη των μυκήτων στην επιφάνεια των τυριών θεωρείται σημάδι αλλοίωσης αυτών (Sengun I.Y. et al, 2008).

Στους θαλάμους ωρίμανσης των τυριών βρίσκονται συνήθως μύκητες των γενών *Penicillium*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Monilia*, *Mucor* και *Aspergillus*, που αναπτύσσονται στους τοίχους και τα ράφια, σχηματίζουν σπόρια και στη συνέχεια μολύνουν τα τυριά που τοποθετούνται εκεί για ωρίμανση (Λιτοπούλου, 1996).

Οι μύκητες έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται στην επιφάνεια των τυριών όταν υπάρχει διαθέσιμο οξυγόνο, ενώ το χαμηλό pH των τυριών βοηθάει στην επιλεκτική ανάπτυξή τους. Σε συσκευασμένα τυριά, η ανάπτυξη των μυκήτων περιορίζεται από την χαμηλή διαθεσιμότητα του οξυγόνου. Υπάρχουν όμως μύκητες, οι οποίοι αναπτύσσονται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις οξυγόνου. Οι μύκητες που αναπτύσσονται σε τυριά συσκευασμένα υπό κενό ανήκουν κυρίως στα γένη *Penicillium* spp. και *Cladosporium* spp. Το γένος *Penicillium* είναι αυτό που συναντάται συχνότερα στα τυριά. Ένα σημαντικό πρόβλημα της ανάπτυξης των μυκήτων στα τυριά που περιέχουν σορβικά είναι η αποικοδόμηση του σορβικού οξέος και του σορβικού καλίου σε *trans*-1,3-πενταδιένιο, το οποίο προκαλεί μια δυσάρεστη οσμή κηροζίνης. (Ledenbach et al, 2009)

Ένας περιορισμένος αριθμός μυκήτων μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στα τυριά. Οι μύκητες αυτοί έχουν την ικανότητα να αναπτύσσονται σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις λίπους και σε χαμηλό pH, συνθήκες που επικρατούν συνήθως στα περισσότερα τυριά. Η επιμόλυνση από μύκητες είναι υπεύθυνη για σημαντική οικονομική απώλεια στους κύκλους της τυροκομίας και μπορεί ακόμη να προκαλέσει σημαντικό πρόβλημα στη δημόσια υγεία σαν αποτέλεσμα της παραγωγής μυκοτοξινών (Basilico et al, 2001). Οι τοξίνες που παράγονται από τους μύκητες απαιτούν συνήθως θερμοκρασία πάνω από τους 10°C, ενώ παράγονται κυρίως από μύκητες του γένους *Aspergillus*, ονομάζονται αφλατοξίνες και έχουν καρκινογόνες ιδιότητες. Ευτυχώς τα τυριά προσβάλλονται κατά 85% και πλέον από είδη του γένους *Penicillium*, αφού αυτά συνήθως επικρατούν στο περιβάλλον και εφόσον εγκατασταθούν δεν επιτρέπουν την ανάπτυξη άλλων μυκήτων, τουλάχιστον σε αρχικά στάδια (Ζερφυρίδης, 1997). Οι μυκοτοξίνες είναι δευτερογενείς μεταβολίτες που παράγονται από συγκεκριμένους νηματοειδείς μύκητες και παράγονται στα τρόφιμα σαν αποτέλεσμα της μυκητιακής ανάπτυξης. Η παρουσία των μυκοτοξινών στα τρόφιμα έχει δύο προελεύσεις, την έμμεση επιμόλυνση που προέρχεται από τα γαλακτοπαραγωγικά ζώα και την άμεση

επιμόλυνση που προέρχεται από την σκόπιμη ή την τυχαία ανάπτυξη των μυκήτων στα γαλακτοκομικά προϊόντα (Sengun et al, 2008).

#### **4.2.3 Έλεγχος και πρόληψη της ανάπτυξης των μυκήτων**

Ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των μυκήτων είναι ο αερόβιος χαρακτήρας τους. Για το λόγο αυτό μια από τις πιο αποτελεσματικές μεθόδους για τον έλεγχο της ανάπτυξής τους είναι η απομάκρυνση του οξυγόνου. Έχει παρατηρηθεί ότι η αντικατάσταση του οξυγόνου με διοξείδιο του άνθρακα περιορίζει σημαντικά την ανάπτυξη των μυκήτων. Η συσκευασία των τυριών με παραφίνη ή πλαστικό έχει επίσης ως αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ανάπτυξης των μυκήτων.

Ιδιαίτερη σημασία πρέπει να δίνεται στην εξυγίανση των θαλάμων ωρίμανσης των τυριών, δηλαδή των τοίχων, των δαπέδων και των ραφιών που ωριμάζουν τα τυριά. Εάν διαπιστωθεί ανάπτυξη μυκήτων, οι θάλαμοι πρέπει να αδειάζουν, να πλένονται και να απολυμαίνονται με διάλυμα μυκητοκτόνου ή με φορμαλδεΰδη. Η χρήση βαφών με μυκητοκτόνο θεωρείται επίσης αποτελεσματική, ενώ αντίθετα οι λάμπες με υπεριώδη ακτινοβολία ή όζον δεν θεωρούνται τόσο αποτελεσματικές. Τα ράφια, στα οποία τοποθετούνται και ωριμάζουν τα τυριά, πρέπει να πλένονται μετά την απομάκρυνση των τυριών και να απολυμαίνονται με μυκητοκτόνο.

Για την πρόληψη της ανάπτυξης των μυκήτων στα τυριά, συνίσταται η χρήση διάφορων αντιμυκητιακών παραγόντων, όπως είναι τα οργανικά οξέα (σορβικό, προπιονικό, βενζοϊκό) και αντιβιοτικά. Τα αντιβιοτικά είτε διαλύονται στην άλμη των τυριών, είτε χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικό των τυριών, είτε ενσωματώνονται στο πλαστικό τους επικάλυμμα. Αποτελεσματικότερη μέθοδος για μια πιο μακρόχρονη προφύλαξη των τυριών από τους μύκητες είναι η ενσωμάτωση του αντιβιοτικού στο πλαστικό (Λιτοπούλου, 1996).

Στα πλαίσια της πρόληψης της ανάπτυξης των μυκήτων στα τυριά, η συσκευασία τους θα πρέπει να γίνεται είτε υπό κενό, είτε με χρήση τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Romani *et al*, 2002). Η χρήση τροποποιημένης ατμόσφαιρας καθορίζεται ως η

συσκευασία των τροφίμων σε υλικά που εμποδίζουν τη διέλευση αερίων και εντός των οποίων το περιβάλλον των αερίων έχει τροποποιηθεί. Αυτό γίνεται με σκοπό την αναστολή των αλλοιογόνων παραγόντων, πράγμα που θα οδηγήσει είτε στην βελτίωση της ποιότητας του τροφίμου στον καθορισμένο χρόνο ζωής του, είτε ακόμη και στην επέκταση του χρόνου ζωής. Στα πλαίσια της τροποποιημένης ατμόσφαιρας, υπάρχουν δύο τρόποι συσκευασίας, η συσκευασία υπό κενό και η συσκευασία με τη χρήση αερίων. Στην πρώτη περίπτωση το τρόφιμο τοποθετείται σε ένα φιλμ με χαμηλή διαπερατότητα σε οξυγόνο, αφαιρείται το οξυγόνο που περιέχεται στη συσκευασία και ο περιέκτης σφραγίζεται ερμητικά. Στην περίπτωση της χρήσης αερίων, μετά την αφαίρεση του περιεχόμενου οξυγόνου, τη θέση του παίρνουν ένα ή περισσότερα αέρια σε συγκεκριμένη αναλογία (Church et al, 1995). Τα αέρια που χρησιμοποιούνται κυρίως για τη συσκευασία των τυριών είναι το διοξείδιο του άνθρακα, το οξυγόνο και το άζωτο. Η αύξηση του χρόνου ζωής των τυριών οφείλεται κυρίως στην χρήση του διοξειδίου του άνθρακα και της επίδρασης που έχει το αέριο αυτό στην αναστολή της ανάπτυξης των αλλοιογόνων μικροοργανισμών. Το διοξείδιο του άνθρακα σε συνδυασμό με μια συσκευασία αδιαπέραστη στα αέρια αποτελεί ένα ιδιαίτερα αποτελεσματικό παράγοντα συντήρησης των τυριών. Η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τυριών εξαρτάται από το είδος του τυριού και την συγκέντρωση του αερίου που χρησιμοποιείται (Romani et al, 2002).

Παρόλο που πολλές μελέτες για συσκευασία σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα έχουν πραγματοποιηθεί με βακτήρια, σχετικά λίγες έχουν διεξαχθεί για την συμπεριφορά παθογόνων μυκήτων. (Taniwaki et al, 2001)

Μύκητες που παράγουν τοξίνες, έχουν αναφερθεί σε τυριά. Οι πιο συνηθισμένες τοξίνες που είναι σταθερές στα τυριά είναι η κιτρινίνη, κυκλοπιαζονικό οξύ, penitrem A, Roquefortine C, στεριγματοκυστίνη και αφλατοξίνη.

Έχει στο παρελθόν αποδειχθεί ότι αυξημένα επίπεδα διοξειδίου του άνθρακα δεν είναι απόλυτα αποτελεσματικά στην πρόληψη ανάπτυξης μυκήτων σε προϊόντα αρτοποιείας συσκευασμένα σε MAP (Smith et al., 1986). Ολοκληρωτική αναστολή της ανάπτυξης ήταν δυνατή εάν το οξυγόνο στον υπερκείμενο χώρο ήταν κάτω από 0,4%. Το συμπέρασμα επιβεβαιώθηκε από τους Taniwaki et al. Ατμόσφαιρες με 20% ή 40% CO<sub>2</sub>

και λιγότερο από 0.5% O<sub>2</sub>, ανέστειλαν την ανάπτυξη των περισσότερων μυκήτων σε τυρί στους 25°C για 30 ημέρες. (Taniwaki et al, 2001)

Όταν χρησιμοποιήθηκε τυρί ως υπόστρωμα, οι μύκητες *A. flavus*, *P. roqueforti* and *P. commune* αποδείχθηκαν ικανοί να παράξουν αφλατοξίνη, roquefortine C και κυκλοπιαζονικό οξύ, αντίστοιχα, όταν κατάφεραν να αναπτυχθούν κάτω από τροποποιημένες ατμόσφαιρες. Παρόλα αυτά η παραγωγή των τοξινών σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, ήταν σε μεγάλο βαθμό μειωμένη σε σχέση με την παραγωγή τους στον αέρα, κάτι που υποδεικνύει ότι η MAP έχει ισχυρά ανασταλτική δράση στην παραγωγή αυτών των μυκοτοξινών. (Taniwaki et al, 2001)

### **4.3 *Penicillium commune***

Οι μύκητες του γένους *Penicillium* βρίσκονται κυρίως στο έδαφος και στον αέρα. Τα γένη *P.roqueforti* και *P.camemberti* χρησιμοποιούνται για την παραγωγή συγκεκριμένων ειδών τυριών, ενώ άλλα γένη όπως ο *P.chrysogenum*, *P.commune* και *P.discolor* αποτελούν αλλοιογόνους μικροοργανισμούς για τα τυριά και έχουν απομονωθεί από αυτά (Grove, 1998). Είδη του γένους *Penicillium* έχουν ενοχοποιηθεί για την αλλοίωση των τροφίμων μέσω της παραγωγής τοξικών ουσιών (Samson et al, 1977).

Από όλα τα είδη του γένους *Penicillium*, ο *P.commune* έχει την ικανότητα να αναπτύσσεται σε τυριά που είναι συσκευασμένα υπό κενό (Basilico et al, 2001). Έτσι ο *Penicillium commune* αποτελεί την πιο συχνή αιτία αλλοίωσης σε τυριά. Η ανάπτυξη του στο τυρί έχει σαν αποτέλεσμα τον αποχρωματισμό της επιφάνειας και την παραγωγή δυσάρεστων οσμών. Ακόμα και σε συνθήκες άριστης υγιεινής σε τυροκομικούς χώρους, έχει παρατηρηθεί η ανάπτυξη του συγκεκριμένου μύκητα, γεγονός που αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. Η αιτία της επιμόλυνσης με τον *P.commune* είναι συνήθως άγνωστη και οι έρευνες προσανατολίζονται κυρίως προς την γραμμή παραγωγής (Lund et al, 2002).

Ο *Penicillium commune* έχει προσαρμοστεί ιδιαίτερα για ανάπτυξη στο τυρί (Hocking et al, 1992). Το κυκλοπιαζονικό οξύ παράγεται στο τυρί στους 25°C μετά από 14 ημέρες. Αυτή η τοξίνη δε συντίθεται στο τυρί από τον *P.commune* στους 8–10°C μετά από ένα μήνα, κάτι που υποδεικνύει ότι ο σχηματισμός του είναι απίθανος κάτω από συνθήκες ψύξης. (Le Bars, 1979)

Έχει αναφερθεί από τον Hocking (1992), ότι το κυκλοπιαζονικό οξύ σχηματίζεται στους 25°C, στους 13°C και στους 4°C. Στους 4°C η τοξίνη (0.04 ως 0.05 mg/ml) ανιχνεύτηκε μόνο μετά από 1 μήνα, αλλά στους 25°C μεταξύ 7 και 25 ημερών (0.04 ως 1.5 mg/ml). Ο Le Bars (1979) βρήκε κυκλοπιαζονικό οξύ σε 11 από τους 20 εξωτερικούς φλοιούς τυριού Camembert σε συγκεντρώσεις από 0.05 έως 1.5 mg/g, αλλά η τοξίνη δεν βρέθηκε στο εσωτερικό του τυριού. Η παραγωγή κυκλοπιαζονικού οξέος στο τυρί από τον *P.commune* μπορεί να προληφθεί, εάν χρησιμοποιηθεί επαρκής τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Ατμόσφαιρα με O<sub>2</sub> <0.5% θα εμποδίσει την ανάπτυξη, ενώ 20–40% CO<sub>2</sub> και 1% O<sub>2</sub> θα μειώσει την παραγωγή κυκλοπιαζονικού οξέως σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

## **5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **5.1 Παρασκευή των τυριών**

Για την παραγωγή των τυριών χρησιμοποιήθηκαν στοιχεία τεχνολογίας παραγωγής, όπως αναφέρονται βιβλιογραφικά (Ζυγούρης, 1956), (Ζερφυρίδης, 2001), (Καμιναρίδης, 1983), (Arvanitoyiannis et al, 2000), (Τζανετάκη, 1992), προσαρμοσμένα όμως στις εξελίξεις και στις ανάγκες του καταναλωτή σήμερα.

#### **5.1.1 Κεφαλοτύρι**

Παραδοσιακά το Κεφαλοτύρι παραγόταν από τους κτηνοτρόφους με χρήση στοιχειώδους εξοπλισμού και πρωτόγονων εγκαταστάσεων. Σταδιακά, η κατάσταση μεταβλήθηκε. Σήμερα το Κεφαλοτύρι παρασκευάζεται ως επί το πλείστον σε καλά οργανωμένα και εξοπλισμένα τυροκομεία σε βιοτεχνική ή βιομηχανική κλίμακα. Παρόλα αυτά, συνεχίζεται η παράλληλη παρασκευή μικρών ποσοτήτων του τυριού σε επίπεδο οικοτεχνίας, το οποίο ή αυτοκαταναλίσκεται ή διατίθεται στο εμπόριο σε τοπικό επίπεδο. Την καλύτερη ποιότητα Κεφαλοτυριού δίδει το πρόβειο γάλα, πλην όμως συχνά χρησιμοποιούνται για την παρασκευή του και μίγματα πρόβειου με κατσικίσιο, στα οποία το τελευταίο δεν ξεπερνά το 30%. Το κατσικίσιο γάλα μόνο του δίδει πολύ σκληρό τυρί, ενώ το αγελαδινό δίδει τυρί με κιτρινωπό χρώμα του οποίου τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά αποκλίνουν από αυτά του παραδοσιακού.

Για την παραγωγή του Κεφαλοτυριού, το γάλα (αιγοπρόπριο), μετά την παραλαβή του, ελέγχεται για την ύπαρξη αντιβιοτικών. Επίσης ελέγχεται και το pH. Στη συνέχεια γίνεται τυποποίηση του γάλακτος σε αναλογία λίπους προς πρωτεΐνη F/P=1,2. Μετά την τυποποίηση, το γάλα παστεριώνεται σε πλακοειδή εναλλάκτη θερμότητας, στους 73°C για 15sec. Η παστερίωση είναι απαραίτητη για την παρασκευή τυριών με μεγαλύτερη σταθερότητα στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά και με ηπιότερη γεύση. Επίσης τα τυριά που παρασκευάζονται από παστεριωμένο γάλα διασφαλίζουν πλήρως τον



καταναλωτή και επιτρέπουν την ευχερέστερη μηχανοποίηση των εργασιών. Αυτά τα πλεονεκτήματα του παστεριωμένου γάλακτος καλύπτουν την εξαίρετη, αλλά κυμαινόμενη γεύση τυριών που γίνονται από νωπό γάλα. Η θερμοκρασία εξόδου του γάλακτος από τον εναλλάκτη και εισαγωγής του στον τυρολέβητα είναι 35°C.

Στην συνέχεια προστίθεται διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2$  – 50%) σε αναλογία 0,01%, διότι η παστερίωση αδιαλυτοποιεί μέρος του ασβεστίου και προκαλεί δυσχέρειες στην πήξη του γάλακτος με πυτιά. Ακολουθεί ο εμβολιασμός του γάλακτος με τους απαραίτητους και κατάλληλους οξυπαραγωγούς οργανισμούς, γιατί όπως είναι γνωστό καταστρέφεται με την παστερίωση πέρα από την παθογόνο μικροχλωρίδα και το μεγαλύτερο μέρος από τους λοιπούς μικροοργανισμούς. Έτσι προστίθεται θερμόφιλη καλλιέργεια, η οποία είναι μίγμα *Streptococcus thermophilus* και *Lactobacillus bulgaricus* σε μορφή bulk (ανακαλλιέργεια σε υπόστρωμα με βάση ορό γάλακτος). Η ποσότητα της καλλιέργειας ήταν 0,5% επί του γάλακτος, ενώ η τελική αναλογία των μικροοργανισμών ήταν *St.thermophilus* : *Lb.bulgaricus* 3:1. Η καλλιέργεια προστέθηκε στον τυρολέβητα όταν αυτός άρχισε να γεμίζει και παρέμεινε με το γάλα για 35min (προωρίμανση γάλακτος με καλλιέργεια), πριν την προσθήκη της πυτιάς.

Η πυτιά που χρησιμοποιείται είναι καθαρή χυμοσίνη (FPC-Fermentation Produced Chymosin) και προστίθεται σε τόση αναλογία έτσι ώστε η πήξη στους 35°C να λάβει χώρα σε περίπου 30min (~6ml/100lt γάλακτος). Πριν την χρήση της, η πυτιά διαλύεται σε μικρή ποσότητα νερού και προστίθεται στη συνέχεια στο γάλα σε θερμοκρασία 35°C, όπου αναδεύεται καλά για να επέλθει πλήρης διασπορά του ενζύμου στη μάζα του.

Μετά την προσθήκη της πυτιάς, το γάλα αφήνεται σε ηρεμία για να γίνει η πήξη κάτω από συνθήκες πλήρους ακινησίας. Καθώς προχωρεί ο μηχανισμός της πήξης, το γάλα από ιξώδες γίνεται στερεότερο και τελικά παίρνει τη μορφή του τυροπήγματος με τη χαρακτηριστική ζελατινώδη μαλακή υφή. Ο χρόνος της πήξης κατά την τυροκόμηση του κεφαλοτυριού είναι 35min και λογίζεται από την στιγμή της προσθήκης της πυτιάς μέχρι εκείνης, όπου τα τυρόπηγμα που προκύπτει προσλαμβάνει την επιθυμητή υφή. Ο χρόνος αυτός αποτελεί αποφασιστικό παράγοντα για την μετέπειτα ποιότητα του τυριού και διαπιστώνεται από τον καλό αποχωρισμό της επιφάνειας του τυροπήγματος από τα τοιχώματα και με την δοκιμή του μαχαιριού – ένα μαχαίρι χρησιμοποιείται για να

ανασηκώσει πλάγια το πήγμα και θα πρέπει να βγαίνει καθαρό, χωρίς μικρά κομματάκια πήγματος στην επιφάνειά του.

Ακολουθεί διαίρεση του πήγματος σε κόκκους μεγέθους καλαμποκιού (4-5mm) με μαχαίρια τα οποία είναι ενσωματωμένα στον τυρολέβητα, πάνω σε ένα άξονα. Με την περιστροφή του άξονα των μαχαριών το πήγμα διαιρείται σε περίπου 10min, ενώ με την περιστροφή προς την αντίθετη κατεύθυνση ξεκινάει η ανάδευση. Με την διαίρεση και την ανάδευση αποβάλλεται η πλεονάζουσα υγρή φάση που ονομάζεται «τυρόγαλα» και περιλαμβάνει το μέγιστο μέρος της λακτόζης, μέρος των αλάτων του γάλακτος και το σύνολο σχεδόν της αλβουμίνης και γλοβουλίνης καθώς και μικρή ποσότητα λίπους. Η αποβολή του τυρογάλακτος επιταχύνεται με την αύξηση σε μεγάλο βαθμό της επιφάνειας του τυροπήγματος, που επιτυγχάνεται με τη διαίρεσή του.

Με το τέλος της ανάδευσης ξεκινά ανάδευση με ταυτόχρονη αναθέρμανση, η οποία γίνεται σε δύο στάδια. Η θερμοκρασία ανεβαίνει από τους 35-40°C, ένα βαθμό ανά 2 λεπτά, ενώ από τους 40-44°C ένα βαθμό ανά λεπτό. Η αναθέρμανση γίνεται στην αρχή με αργό ρυθμό, επειδή αν γίνει απότομα, τότε οι κόκκοι του τυροπήγματος σκληραίνουν στην επιφάνεια και δυσχεραίνεται η έξοδος του τυρογάλακτος, πράγμα που δημιουργεί κινδύνους κατά την ωρίμανση. Στο τέλος της αναθέρμανσης, το τυρόγαλο με το τυρόπηγμα παραμένουν υπό συνεχή ανάδευση για άλλα 15min.

Η εξαγωγή του τυροπήγματος από τον τυρολέβητα γίνεται με την βοήθεια σωλήνα μέσα σε καλούπια. Στα καλούπια τοποθετούνται καπάκια και πιέζονται σε πρεσσάκια. Γίνεται προπίεση στα 2bar για 2min. Το στάδιο της προπίεσης επαναλαμβάνεται για ακόμη δύο φορές και ακολουθεί η κυρίως πίεση. Η πίεση γίνεται σε 4 φάσεις, δύο των δέκα λεπτών και δύο των πέντε λεπτών – συνολικά 30min, ξεκινώντας από τα 3bar στο πρώτο δεκάλεπτο, 3,5bar το δεύτερο δεκάλεπτο, 4bar το πρώτο πεντάλεπτο και 4,5bar το τελευταίο πεντάλεπτο. Μετά την εξαγωγή των τυριών από το πιεστήριο, αυτά παραμένουν μέσα στα καλούπια τους μέχρι την επόμενη ημέρα στους 15°C.

Ακολουθεί εξαγωγή των τυριών από τα καλούπια και εισαγωγή τους σε άλμη 18°Bé (15°C) για 4 ημέρες, οπότε η περιεκτικότητά τους σε αλάτι φθάνει το 2,4%.

Μετά τις 4 ημέρες, τα τυριά εξέρχονται από τις άλμες και τοποθετούνται στο ωριμαντήριο, θερμοκρασίας 15-16°C και σχετικής υγρασίας 80-85% για ένα μήνα. Η υψηλή σχετική υγρασία είναι σημαντική, ώστε να μην προκαλείται υπερβολική εξάτμιση και συνεπώς κίνδυνος ξήρανσης ή δημιουργίας ρωγμών στα τυριά.

Στο ωριμαντήριο λαμβάνουν χώρα τα ξηρά αλατίσματα με χοντρόκοκκο αλάτι, το οποίο τρίβεται στην επιφάνεια του τυριού και για να διεισδύσει αργά στο τυρί. Το πρώτο ξηρό αλάτισμα γίνεται μια μέρα μετά την εισαγωγή του τυριού στο ωριμαντήριο, το δεύτερο την πέμπτη ημέρα, ενώ το τρίτο την δέκατη ημέρα. Κάθε αλάτισμα συνοδεύεται από αναστροφή του τυριού. Μετά το τρίτο αλάτισμα, η συγκέντρωση του αλατιού έχει ήδη φθάσει πάνω από 4%.

Μετά την πάροδο του μήνα, τα κεφάλια του τυριού καθαρίζονται επιφανειακά και συσκευάζονται σε σακούλα υπό κενό. Τέλος τοποθετούνται στο ψυγείο για να συμπληρωθούν οι τρεις μήνες που προβλέπονται από την νομοθεσία.

### **5.1.2 Σκληροτύρι**

Για την παραγωγή του Σκληροτυριού, χρησιμοποιείται αγελαδινό γάλα και όχι αιγοπρόβριο, όπως στο Κεφαλοτύρι. Οι διαφοροποιήσεις στην τεχνολογία παραγωγής σε σχέση με το Κεφαλοτύρι, όπως αυτό περιγράφηκε προηγουμένως, είναι μικρές και έχουν κυρίως να κάνουν με το είδος του γάλακτος και την χρήση του τυριού. Το σκληροτύρι χρησιμοποιείται κυρίως για τρίψιμο ή και ψήσιμο, ενώ το Κεφαλοτύρι και ως επιτραπέζιο τυρί.

Το γάλα τυποποιείται (με αφαίρεση λίπους: F/P=1) και παστεριώνεται στους 73°C για 15sec. Στη συνέχεια οδηγείται στον τυρολέβητα σε θερμοκρασία 36°C.

Η ποσότητα του διαλύματος χλωριούχου ασβεστίου, που προστίθεται είναι αυξημένη σε σχέση με το Κεφαλοτύρι (0,015% επί του γάλακτος).

Η θερμόφιλη καλλιέργεια που χρησιμοποιήθηκε είναι η ίδια με αυτή που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του Κεφαλοτυριού σε υψηλότερη όμως αναλογία (0,8% επί του γάλακτος).

Η καλλιέργεια εμβολιάζεται στον τυρολέβητα όταν αυτός αρχίζει να γεμίζει και παραμένει με το γάλα για 35min (προωρίμανση γάλακτος με καλλιέργεια) πριν την προσθήκη της πυτιάς.

Χρησιμοποιείται επίσης η ίδια πυτιά (καθαρή χυμοσίνη) σε υψηλότερη αναλογία (~9ml/100lt γάλακτος) με τον επιδιωκόμενο χρόνο πήξης να είναι στα 35-40min.

Το πήγμα διαιρείται σε κόκκους μεγέθους καλαμποκιού (4-5mm) σε περίπου 15min.

Στη συνέχεια ξεκινά ανάδευση με ταυτόχρονη αναθέρμανση, η οποία γίνεται σε δύο στάδια. Η θερμοκρασία ανεβαίνει από τους 35 στους 40°C, ένα βαθμό ανά 2 λεπτά, ενώ από τους 40 στους 45°C ένα βαθμό ανά λεπτό. Στο τέλος της αναθέρμανσης, το τυρόγαλο με το τυρόπηγμα παραμένουν υπό συνεχή ανάδευση για άλλα 20min.

Ο τυρολέβητας αδειάζει μέσω σωλήνα σε καλούπια. Στα καλούπια τοποθετούνται καπάκια και πιέζονται σε πρεσσάκια (πιεστήρια). Αρχικά γίνεται προπίεση στα 2bar για 2min. Το στάδιο της προπίεσης επαναλαμβάνεται για ακόμη δύο φορές και ακολουθεί η κυρίως πίεση. Η πίεση γίνεται σε 4 φάσεις, 15min-10min-10min-5min – συνολικά 40min, ξεκινώντας από τα 3bar στο πρώτο τέταρτο, 3,5bar για δέκα λεπτά, 4bar για άλλα δέκα λεπτά και 4,5bar για πέντε λεπτά.

Από αυτό το σημείο της παραγωγικής διαδικασίας και μέχρι την συσκευασία του τυριού σε σακούλα, όλα τα στάδια είναι ακριβώς ίδια με αυτά που ακολουθήθηκαν κατά την παραγωγή του Κεφαλοτυριού.

### 5.1.3 Γραβιέρα

Για την παραγωγή της Γραβιέρας χρησιμοποιείται αιγοπρόδροβιο γάλα, όπως και στο Κεφαλοτύρι. Το γάλα μετά την τυποποίησή του ( $F/P=1,1$ ), παστεριώνεται στους  $73^{\circ}\text{C}$  για 15sec (σε πλακοειδή εναλλάκτη θερμότητας) και οδηγείται στον τυρολέβητα. Η θερμοκρασία εξόδου του γάλακτος από τον εναλλάκτη και εισαγωγής του στον τυρολέβητα είναι στους  $32^{\circ}\text{C}$ , σαφώς χαμηλότερη από τα δύο άλλα σκληρά τυριά.

Προστίθεται διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ( $\text{CaCl}_2 - 50\%$ ) σε αναλογία 0,01%, όπως και στο Κεφαλοτύρι.

Η Γραβιέρα είναι τυρί που το γάλα του πήζει στους  $32^{\circ}\text{C}$  και η αναθέρμανση του τυροπήγματος φθάνει σε μερικές περιπτώσεις (όταν το γάλα είναι αγελαδινό) στους  $52-53^{\circ}\text{C}$ . Στο ευρύ αυτό φάσμα των θερμοκρασιών είναι αδύνατο να δρα μια και μόνη καλλιέργεια. Εξάλλου στη Γραβιέρα, όπου απαιτείται προπιονική ζύμωση, χρειάζεται η προσθήκη ειδικής προς τούτο καλλιέργειας. Έτσι η καλλιέργεια που χρησιμοποιείται είναι μίγμα τριών διαφορετικών καλλιιεργειών:

- μεσόφιλη καλλιέργεια (μίγμα Λακτοκόκκων: *Lactococcus lactis* subsp. *Lactis* και *Lactococcus lactis* subsp. *Cremoris*). Η καλλιέργεια είναι σε κατεψυγμένη μορφή και προστέθηκε σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή (1kg στους 10 τόνους γάλακτος). Είναι η καλλιέργεια που θα αρχίσει πρώτη την παραγωγή γαλακτικού οξέος, διότι δρα κυρίως στην θερμοκρασία πήξης του γάλακτος.

- θερμόφιλη καλλιέργεια γιαούρτης, όπως αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παραγωγή των άλλων δύο τυριών σε ποσοστό 0,3%. Η καλλιέργεια αυτή δρα στις υψηλές θερμοκρασίες αναθέρμανσης.

- προπιονική καλλιέργεια (*Propionibacterium shermanii*) σε λυοφιλιωμένη μορφή (5gr στους 10 τόνους γάλακτος). Η καλλιέργεια αυτή δεν χρειάζεται για τα αρχικά στάδια τυροκόμησης, αλλά για αργότερα για την μετατροπή του γαλακτικού οξέος, που προήλθε από τις προηγούμενες καλλιέργειες, σε προπιονικό οξύ και διοξείδιο του άνθρακα.

Οι καλλιέργειες εμβολιάζονται στο γάλα την ώρα που ξεκινάει η πλήρωση του τυρολέβητα και παραμένουν για προωρίμανση με το γάλα για 40min, πριν την προσθήκη της πυτιάς.

Η πυτιά που χρησιμοποιείται είναι φυσική πυτιά ζωικής προέλευσης (πηκτική ικανότητα 175 IMCUs) και προστίθεται έτσι ώστε η πήξη στους 32°C να λάβει χώρα σε περίπου 30min (~20ml/100lt γάλακτος).

Το πήγμα διαιρείται σε κόκκους μεγέθους καλαμποκιού, όπως και στα υπόλοιπα δύο τυριά. Η διαίρεση είναι πολύ σημαντική για την Γραβιέρα, καθόσον με μικρούς κόκκους τυροπήγματος, το τυρί χάνει πολύ υγρασία και λίπος και αποκτά πολλές και ψιλές τρύπες, ενώ με μεγάλους κόκκους δεν αποβάλλονται καλά τα υγρά και υπάρχει κίνδυνος να φουσκώσει η Γραβιέρα.

Ακολουθεί ανάδευση για 10min πριν ξεκινήσει η αναθέρμανση. Στη συνέχεια ξεκινά η αναθέρμανση, η οποία γίνεται σε δύο φάσεις. Στην πρώτη φάση η άνοδος της θερμοκρασίας είναι βραδεία και επιδιώκεται άνοδος ενός βαθμού ανά 2 λεπτά, με αργή ανάδευση (περίπου 40 στροφές το λεπτό) μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει από τους 32°C στους 42°C. Στην δεύτερη φάση η αναθέρμανση επιταχύνεται, ώστε η άνοδος της θερμοκρασίας να αντιστοιχεί σε ένα βαθμό κατά λεπτό μέχρι η θερμοκρασία να φθάσει στους 50°C. Με τον τρόπο αυτό αναθέρμανσης η τυρομάζα του κόκκου γίνεται πλαστική και ελαστική και διευκολύνει αργότερα τη συσσώρευση των αερίων της προπιονικής ζύμωσης στα κέντρα, όπου θα δημιουργηθούν οι χαρακτηριστικές τρύπες. Με την αναθέρμανση δεν αποβάλλονται όλα τα υγρά του τυροπήγματος, για αυτό το τυρόγαλο με το τυρόπηγμα παραμένουν υπό συνεχή ανάδευση για άλλα 20min, ώστε να ολοκληρωθεί η αποβολή υγρασίας μέχρι το επιθυμητό σημείο. Η ανάδευση επιταχύνεται, διότι οι κόκκοι μικραίνουν πολύ, αποκτούν μεγάλο ειδικό βάρος και υπάρχει κίνδυνος να κατακαθίσουν μέσα στον τυρολέβητα.

Τα καλούπια γεμίζουν με τυρόπηγμα μέσω σωλήνα από τον τυρολέβητα και μετά την τοποθέτηση καπακιών δέχονται πίεση στα 2bar για 2min. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ακόμη δύο φορές και ακολουθεί η κυρίως πίεση, όπως περιγράφηκε στην παραγωγική διαδικασία του Κεφαλοτυριού.

Τα τυριά παραμένουν μέσα στα καλούπια τους μέχρι την επόμενη ημέρα στους 15°C. Ακολουθεί εξαγωγή των τυριών από τα καλούπια και εισαγωγή τους σε άλμη 18°Bé (15°C) για 3 ημέρες, οπότε η περιεκτικότητά τους σε αλάτι φθάνει περίπου το 2%. Μετά την εξαγωγή των τυριών από την άλμη, τα τυριά τοποθετούνται στο ωριμαντήριο, θερμοκρασίας 15-16°C και σχετικής υγρασίας 80-85% για ένα μήνα.

Στο ωριμαντήριο λαμβάνει χώρα ένα μόνο ξηρό αλάτισμα με χοντρόκοκκο αλάτι, επιφανειακά.

Μετά την πάροδο του μήνα, τα κεφάλια του τυριού καθαρίζονται, πλένονται, στεγνώνονται και συσκευάζονται σε σακούλα υπό κενό και τοποθετούνται στο ψυγείο για να συμπληρωθούν οι τρεις μήνες που προβλέπονται από την νομοθεσία, πριν την διάθεσή τους στην κατανάλωση.

## **5.2 Αρχικές Αναλύσεις στα Τυριά**

Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία παρασκευής των τυριών και πριν προχωρήσουμε στη συσκευασία αυτών, λήφθηκαν δύο δείγματα από κάθε κατηγορία τυριού, τα οποία και υποβλήθηκαν στις εξής αρχικές αναλύσεις:

### **5.2.1 Χημικές Αναλύσεις**

#### **5.2.1.1 Υγρασία**

Ο προσδιορισμός της υγρασίας έγινε με την μέθοδο αποξήρανσης σε κλίβανο. Η αρχή λειτουργίας του οργάνου, στηρίζεται στην καταγραφή της απώλειας βάρους του δείγματος, δηλ. της υγρασίας. Τα όργανα και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής: 1) Κάψα πορσελάνης, 2) Γυάλινη Ράβδος, 3) Κλίβανος Αποξήρανσης, 4) NaCl, 5) Ζυγός ακριβείας 0,1mg.

Αρχικά τοποθετήθηκαν περίπου 20g NaCl και μια γυάλινη ράβδος στην κάψα πορσελάνης και ακολούθησε ξήρανση στον κλίβανο. Στην συνέχεια τοποθετήθηκε

στην κάψα πορσελάνης ποσότητα τυριού ίση με 3g και το σύνολο ζυγίστηκε ξανά. Αφού αναμίχθηκε το τυρί με το NaCl ξηράνθηκε η κάψα με το περιεχόμενό της στους 105°C για 3,5-4 ώρες. Η κάψα στη συνέχεια αφέθηκε να κρυώσει στον ξηραντήρα και ξαναζυγίστηκε.

Η υγρασία υπολογίστηκε από τον παρακάτω τύπο:

$$\% \text{ Υγρασία} = \frac{\beta - \gamma}{\beta - \alpha} \times 100$$

όπου:

$\alpha$ = βάρος κάψας, NaCl και γυάλινης ράβδου

$\beta$ = βάρος κάψας και περιεχομένου της μετά την τοποθέτηση του τυριού

$\gamma$ = βάρος κάψας και περιεχομένου της μετά την ξήρανση του τυριού

#### **5.2.1.2 Προσδιορισμός περιεκτικότητας σε αλάτι**

Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας σε αλάτι, λαμβάνονται 10 g από το δείγμα του τυριού, τοποθετούνται σε ειδικά σακουλάκια αναμιγνύοντάς τα με περίπου 50 ml νερό, μεταφέρονται στο stomacher (ομογενοποιητή) και εμβαπτίζονται στο υδατόλουτρο.

Το μίγμα τυριού και νερού αναμιγνύεται για 4-5 min σε μέτρια θερμοκρασία και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml.

Το πλαστικό σακουλάκι ξεπλένεται 3-4 φορές με θερμό απεσταγμένο νερό, το οποίο μεταφέρεται στην φιάλη που συμπληρώνεται μέχρι χαραγής. Αφήνεται το παρασκεύασμα για λίγα λεπτά και από αυτό λαμβάνονται 25 ml με σιφόνιο, στα οποία προστίθενται 2 ml δείκτη χρωμικού καλίου 2% και τιτλοδοτείται με 0,1711 N νιτρικού αργύρου. Η τιτλοδότηση λήγει όταν η αλλαγή χρώματος (από κίτρινο προς ελαφρώς



κεραμιδί) παραμένει περίπου 10 sec. Σημειώνουμε τα ml του καταναλωθέντος νιτρικού αργύρου, τα οποία αντιστοιχούν στην επί τοις εκατό περιεκτικότητα του δείγματος σε αλάτι.

### **5.2.1.3 Μέτρηση pH**

Οι μετρήσεις του pH έγιναν με πεχάμετρο της HANNA μοντέλο HI2211.

Το ηλεκτρόδιο του πεχαμέτρου διατηρείται σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH 4,00. Αφού το καθαρίσουμε με μαλακό χαρτί, το βυθίζουμε στην μάζα του τυριού (το οποίο έχει τριφτεί) και θέτουμε το πεχάμετρο σε λειτουργία. Στο συγκεκριμένο μοντέλο υπάρχει και αισθητήριο θερμοκρασίας συνδεδεμένο με το πεχάμετρο οπότε και δεν απαιτείται ρύθμιση. Διαβάζουμε την ένδειξη.

## **5.2.2 Μικροβιολογικές αναλύσεις**

Κατά την μικροβιολογική εξέταση των δειγμάτων, προσδιορίστηκαν οι πληθυσμοί των παρακάτω μικροοργανισμών: Coliforms, Ζύμες-Μύκητες, Listeria, Salmonella, E.coli, St.aureus.

### **5.2.2.1 Coliforms**

Χρησιμοποιείται το υπόστρωμα καλλιέργειας VRBA (Violet Red Bile Agar) που κυκλοφορεί στο εμπόριο σε μορφή σκόνης.

Η σκόνη του υποστρώματος (ακολουθώντας τις οδηγίες του κατασκευαστή) διαλύονται σε απεσταγμένο νερό και στη συνέχεια ακολουθεί βρασμός υπό συνεχή ανάδευση. Δεν απαιτείται αποστείρωση. Το υπόστρωμα διατηρείται στους  $45\pm 10^{\circ}\text{C}$  σε υδατόλουτρο. Στη συνέχεια γίνεται η προετοιμασία του δείγματος (τυριού), ζυγίζοντας ποσότητα 10gr και ομογενοποιώντας την σε αποστειρωμένο σακουλάκι με 90ml αραιωτικού διαλύματος Ringer. Μεταφέρουμε με αποστειρωμένη πιπέτα 1 ml του δείγματος (ή της κατάλληλης δεκαδικής αραίωσης) σε τρυβλίο. Εγχέονται περίπου 15 με 18 ml έτοιμου υποστρώματος μέσα σε κάθε εμβολιασμένο τρυβλίο. Αναμειγνύουμε αμέσως μετά την

έγχυση περιστρέφοντας επαρκώς το τρυβλίο (ώστε να σχηματιστούν ομοιόμορφα κατανεμημένες αποικίες μετά την επώαση). Ο χρόνος μεταξύ του τέλους της προετοιμασίας του δείγματος και της ανάμειξης αραίωσης και υποστρώματος δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 15 λεπτά. Αφήνουμε τα τρυβλία να σταθεροποιηθούν πάνω σε ψυχρή οριζόντια επιφάνεια, τα αναστρέφουμε και τα τοποθετούμε σε κλίβανο επώασης στους  $30\pm 1^{\circ}\text{C}$  για  $24\pm 2$  ώρες.

Καταμετρούνται οι αποικίες με χρώμα σκούρο κόκκινο και διάμετρο 0,5 mm με ή χωρίς περιβάλλον ίζημα, χαρακτηριστικό για κολοβακτηρίδια. Τα αποτελέσματα φέρονται υπολογίζοντας την αραίωση ανά gr δείγματος.

#### **5.2.2.1 Ζύμες – Μύκητες**

Για τον προσδιορισμό του πληθυσμού των ζυμών και μυκήτων χρησιμοποιήθηκε υπόστρωμα Oxytetracycline-Glucose-Yeast extract agar (OGYE AGAR) Το υπόστρωμα, που χρησιμοποιεί οξυτετρακυκλίνη σαν διαχωριστικό παράγοντα, βασίζεται στην διατύπωση των Mossel και συν., οι οποίοι εξέφρασαν την άποψη ότι η χρήση αυτού του αντιβιοτικού παράγοντα σε ένα μέσο με ουδέτερο pH, έδωσε αυξημένους αριθμούς ζυμών και μυκήτων σε μια ποικιλία τροφίμων, συγκρινόμενο με υποστρώματα που βασίζονταν σε χαμηλό pH, για να αναστείλουν την βακτηριακή ανάπτυξη. Σε προηγούμενη δουλειά, ο Mossel βρήκε ότι το Glycose Yeast Extract Agar ήταν τόσο ευνοϊκό σαν βασικό υπόστρωμα, όσο και το Mycophil Agar το οποίο είχε προταθεί από τον Sharf. Η προσθήκη της οξυτετρακυκλίνης, φάνηκε να κάνει το Glycose Yeast Extract Agar πιο εκλεκτικό από το Mycophil Agar, αναστέλλοντας την ανάπτυξη των λακτοβακίλλων, οι περισσότεροι από τους οποίους αναστέλλονται στο όξινο pH του τελευταίου υποστρώματος. Τα οξυγαλακτικά βακτήρια αναστέλλονται σε αυτό το υπόστρωμα.

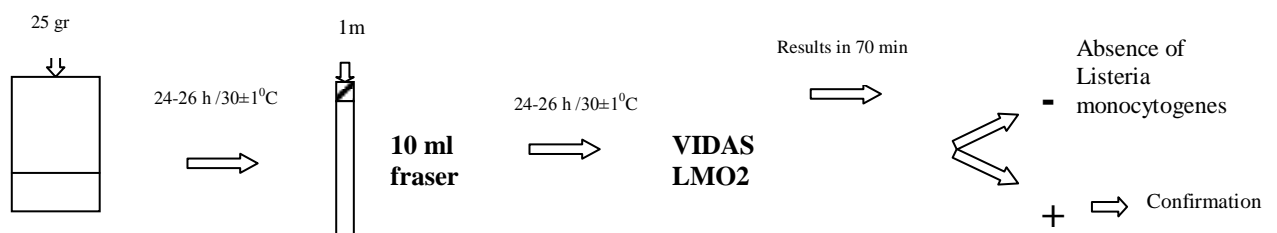
Καθορισμένο βάρος δείγματος (10gr) αναμείχθηκε με διάλυμα πεπτόνης (90ml) και 1ml από το διάλυμα που προέκυψε αναμείχθηκε ως είχε ή αραιωμένο, με ρευστό θρεπτικό. Η ενσωμάτωση γίνεται με την κλασσική τεχνική των τρυβλίων και η επώαση λαμβάνει

χώρα στους  $22\pm 2^{\circ}\text{C}$  για 5 ημέρες, ελέγχοντας στις 2 ημέρες για τυχόν σχηματισμό μυκηλλίων από τον αέρα.

Την 5η ημέρα γίνεται η καταμέτρηση των αποικιών με τα χαρακτηριστικά του μύκητα με τον οποίο εμβολιάσαμε. Οι αποικίες καταμετρούνται και υπολογίζεται ο αριθμός των μυκήτων ανά γραμμάριο δείγματος.

### 5.2.2.2 Listeria

Για την ανίχνευση της *Listeria* στα δείγματα ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Ασηπτικά προστέθηκαν 25 gr τυριού σε 225 ml Half-Fraser broth. Το μείγμα ομογενοποιήθηκε σε συσκευή Stomacher και στη συνέχεια επώαστηκε για 24-26 ώρες στους  $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Την επόμενη μέρα και μετά από ανάδευση, μεταφέρεται 1 ml του δείγματος που είχε επωαστεί σε 10 ml Fraser broth. Ακολουθεί επώαση για 24-26 ώρες στους  $30^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Την 3<sup>η</sup> μέρα μετά από ανάδευση, μεταφέρονται ασηπτικά 500  $\mu\text{l}$  από το Fraser broth σε κάθε κυβάκι του strip vidas LMO2. Το μηχάνημα Mini-Vidas της Biomerieux δίνει το αποτέλεσμα (αρνητικό ή θετικό) σε 70 min. Σε περίπτωση που το δείγμα είναι θετικό τότε ακολουθεί το τεστ ταυτοποίησης με το API LISTERIA.



Για την ταυτοποίηση της *Listeria* με API ακολουθούμε την εξής διαδικασία:

Γίνεται ανακαλλιέργεια σε αιματούχο άγαρ. Επώαζουμε το τρυβλίο για 24 ώρες στους  $35-37^{\circ}\text{C}$ . Ετοιμάζουμε το κουτί επώασης (βάση και κάλυμμα) και διανέμουμε περίπου 5 ml νερού στα κυψελοειδή πηγαδάκια της βάσης (προκειμένου να παραχθεί υγρή ατμόσφαιρα). Καταγράφουμε τα στοιχεία στο τμήμα της βάσης. Απομακρύνουμε την ταινία και την τοποθετούμε στο κουτί επώασης απορρίπτοντας το αποξηραντικό. Ανοίγουμε μια αμπούλα μέσου εναιώρησης 2 ml και με τη χρήση πιπέτας λαμβάνουμε μερικές καλώς απομονωμένες αποικίες και φτιάχνουμε ένα εναιώρημα με θολερότητα

ιση με 0,5 της κλίμακας Mc Farland. Με το εναιώρημα αυτό εμβολιάζουμε όλα τα πηγαδάκια εκτός από το πηγαδάκι DIM. Για να εμβολιάσουμε αυτό προσθέτουμε αποικίες στο ίδιο εναιώρημα για να φτάσει σε Mc Farland ίσο με 1. Παρατηρούμε τον τύπο της αιμόλυσης και την καταγράφουμε (θετικό όταν πρόκειται για *Listeria monocytogenes*). Κλείνουμε το κουτί επώασης και επωάζουμε για 18-24 h στους 35-37°C σε αερόβιες συνθήκες. Στη συνέχεια προσθέτουμε 1 σταγόνα αντιδραστηρίου ZYM B στην εξέταση DIM. Περιμένουμε 3 min και διαβάζουμε τις αντιδράσεις οι οποίες έχουν ως εξής:

| ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ | ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ                                       | ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑ                              |                              |
|-----------|---|---|------------------------------|
|           |   | ΑΡΝΗΤΙΚΟ                                | ΘΕΤΙΚΟ                       |
| DIM       | Διαφοροποίηση<br><i>L.innocua/L.monocytogenes</i> | Ωχρό πορτοκαλί<br>Ροζ μπεζ<br>Γκρι μπεζ | Πορτοκαλί                    |
| ESC       | Εσκούλίνη (υδρόλυση)                              | Ωχρό κίτρινο                            | Μαύρο                        |
| αMAN      | A-Μανοσιδάση                                      | Άχρωμο                                  | Κίτρινο                      |
| DARL      | D-Αραβιτόλη (οξειδωση)                            | Κόκκινο<br>Κόκκινο-πορτοκαλί            | Κίτρινο<br>Κίτρινο-πορτοκαλί |
| XYL       | D-Ξυλόζη (οξειδωση)                               |   |                              |
| RHA       | Ραμνόζη (οξειδωση)                                |   |                              |
| MDG       | A-Μεθυλ-D-Γλυκοσίδη<br>(οξειδωση)                 |   |                              |
| RIB       | Ριβόζη (οξειδωση)                                 |   |                              |
| G1P       | 1-Φωσφορική Γλυκόζη<br>(οξειδωση)                 |   |                              |
| TAG       | D-Ταγκατόζη (οξειδωση)                            |   |                              |

Η ταυτοποίηση επιτυγχάνεται αναζητώντας το αριθμητικό προφίλ μέσω του προγράμματος API LAB.

### 5.2.2.3 *Salmonella*

Για την ανίχνευση της *Salmonella* ακολουθείται η εξής διαδικασία: Ασηπτικά μεταφέρουμε 25 gr τυριού σε 225 ml Buffered Peptone Water. Ομογενοποιούμε σε

συσκευή Stomacher και επωάζουμε για 18-24 ώρες στους  $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ . Τη 2<sup>η</sup> μέρα μεταφέρουμε 800 μl στην κυβέτα του strip VIDAS ICS. Το τοποθετούμε στο mini VIDAS και μετά από 40 min παίρνουμε όλη την ποσότητα από το κυβάκι και την μεταφέρουμε κάτω από ασηπτικές συνθήκες στο ICS broth. Το τοποθετούμε στους  $41 \pm 1^{\circ}\text{C}$  για 5-6 ώρες.

Σημείωση: Το ICS broth θα πρέπει πρώτα να τοποθετηθεί στους  $41 \pm 1^{\circ}\text{C}$  για 30 min πριν την χρησιμοποίηση του.

- Μεταφέρουμε 1 ml από το ICS (στο οποίο έχουμε και το εμβολιασμένο δείγμα) σε σωληνάρια και το τοποθετούμε στους  $100^{\circ}\text{C}$  για 15 min. (Το υπόλοιπο το κρατάμε για τυχόν ταυτοποίηση)
- Τέλος μεταφέρουμε 500 μl στη κυψελίδα του VIDAS SLM και σε 45 min έχουμε το αποτέλεσμα (αρνητικό ή θετικό).

#### **5.2.2.4 E.coli**

Για την ανίχνευση της E.coli ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Σε 10 gr δείγματος προσθέτουμε 90 ml ringer, κάνουμε τις ανάλογες αραιώσεις και τοποθετούμε 1 ml δείγματος από συγκεκριμένη αραιώση σε τρυβλίο. Στη συνέχεια λιώνουμε τα συστατικά της φιάλης με το agar COLI ID και φέρουμε αυτή σε θερμοκρασία  $45-47^{\circ}\text{C}$  και διανέμουμε περίπου 15 ml από το agar. Ανακατεύουμε, αφήνουμε να σταθεροποιηθεί και προσθέτουμε άλλα 2 ml από το agar COLI ID και το αφήνουμε ξανά να σταθεροποιηθεί. Στη συνέχεια τοποθετούμε τα τρυβλία σε θάλαμο στους  $37 \pm 1^{\circ}\text{C}$  για  $24 \pm 2\text{h}$ .

Οι αποικίες της E.Coli έχουν χρώμα ροζ / μοβ διαμέτρου περίπου 0,5-2mm. Τα υπόλοιπα coliforms είναι μπλε / πράσινα διαμέτρου 0,5-2mm. Επίσης μπορούν να εμφανιστούν και άλλα gram αρνητικά διαμέτρου 0,1-1 mm τα οποία όμως δεν καταμετρούνται.

#### **5.2.2.5 S.aureus**

Για την ανίχνευση του S.aureus ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Σε 10 gr δείγματος προσθέτουμε 90 ml ringer, κάνουμε τις ανάλογες αραιώσεις και τοποθετούμε 1 ml δείγματος από συγκεκριμένη αραιώση σε τρυβλίο. Στη συνέχεια λιώνουμε τα συστατικά της φιάλης R1 (της βάσης) και το φέρουμε σε θερμοκρασία 45-47°C. Προσθέτουμε 10 ml αποστειρωμένου νερού στη φιάλη R2 (RPF), ανακατεύουμε καλά μέχρι να διαλυθεί τελείως και αφήνουμε να έρθει σε θερμοκρασία δωματίου. Προσθέτουμε το RPF στη φιάλη R1 (Baird Barker), ανακατεύουμε καλά και χρησιμοποιούμε το μίγμα αμέσως. Επωάζουμε το τρυβλίο για 24h στους  $37\pm 1^{\circ}\text{C}$  και αν απαιτείται παρατείνουμε την επώαση στις 48h. Οι αποικίες του *St.aureus* είναι κυκλωμένες από ένα θαμπό κύκλο (θετικοί coagulase). Απαριθμούμε και καταγράφουμε τον αριθμό των coagulase positive ανά γραμμάριο τροφής.

### **5.3 Απομόνωση και ταυτοποίηση του μύκητα**

Ο μύκητας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη, απομονώθηκε από συσκευασία “υπό κενό” τυριού “Κεφαλοτύρι”, από το οποίο είχε “χαθεί” το κενό, λόγω αστοχίας της συσκευασίας. Ο ίδιος μύκητας έχει δημιουργήσει και στο παρελθόν ελαττώματα, τόσο σε σκληρά, όσο και σε ημίσκληρα τυριά, κάτι που υποδεικνύει ότι πιθανόν να προέρχεται από τον χώρο του ωριμαντηρίου. Η εμφάνισή του σε τυριά, που ήταν συσκευασμένα υπό κενό γινόταν αισθητή στα σημεία που βρίσκονταν κοντά στις ραφές της συσκευασίας. Στα τυριά που ήταν συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα η εμφάνιση του μύκητα γινόταν αισθητή σε διάφορα σημεία.

Το στέλεχος του μύκητα στάλθηκε για ταυτοποίηση σε εξωτερικό εργαστήριο μικροβιολογικών αναλύσεων

Το υπόστρωμα, στο οποίο απομονώθηκε ο μύκητας είναι το OGYE της OXOID με το οποίο έγιναν και οι αναλύσεις. Το ίδιο υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση και ταυτοποίηση μυκήτων και σε άλλες μελέτες (Hocking et al., 1992)

## 5.4 Εμβάπτιση τυριών σε τρία διαλύματα μυκήτων

Μετά την απομόνωση του μύκητα από το Κεφαλοτύρι, ο μικροοργανισμός εμβολιάστηκε σε τρυβλία με υπόστρωμα OGYE και επώαστηκε για 3 ημέρες. Με λήψη αποικιών από τα τρυβλία, που αναπτύχθηκε ο μύκητας και ενσωμάτωσή τους σε διάλυμα Ringer δημιουργήθηκε ένα αιώρημα μυκήτων που χρησιμοποιήθηκε για την εμβάπτιση των δειγμάτων.

Το τελικό αιώρημα εμβάπτισης των τυριών δημιουργήθηκε μετά από ανάμειξη απεσταγμένου νερού και του αιωρήματος μύκητα σε διάλυμα ringer σε αναλογία 90:10. Η τελική συγκέντρωση του μύκητα στο αιώρημα μετρήθηκε με χρήση OGYE Agar και βρέθηκε ίση με 130cfu/ml.

Η εμβάπτιση των δειγμάτων του κάθε τυριού έγινε ταυτόχρονα, χρησιμοποιώντας μια δεξαμενή η οποία είχε προηγουμένως απολυμανθεί. Η δεξαμενή γέμιζε με 10lt αιωρήματος και στη συνέχεια φιλοξένησε για 1 λεπτό τα δείγματα του Κεφαλοτυριού τα οποία ήταν κομμένα σε σφήνες των 170gr (Τα κεφάλια των τυριών, βάρους περίπου 5,5kg το καθένα, κόπηκαν στο κοπτικό “ALPMA SC60” σε τεμάχια 170gr).

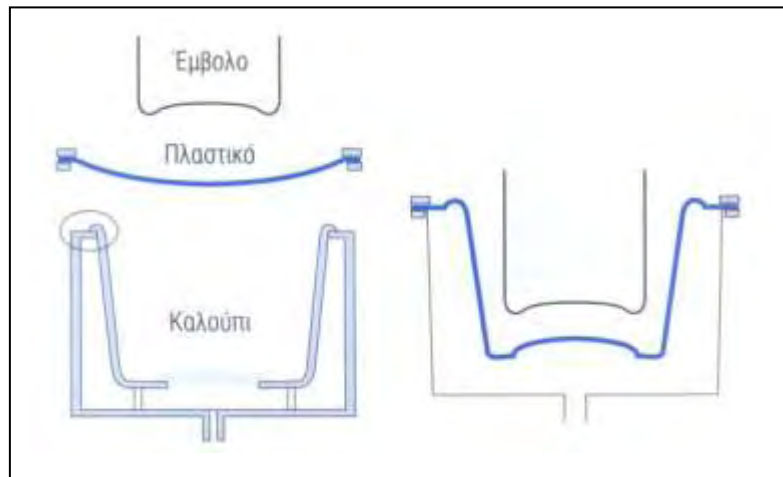
Μετά από το πέρας του 1 λεπτού τα δείγματα βγήκαν από την δεξαμενή και αφέθηκαν πάνω σε λαδόκολλα για να στεγνώσουν για χρονικό διάστημα 2 ωρών. Η δεξαμενή άδειασε και νέο αιώρημα τοποθετήθηκε μέσα σ’ αυτήν. Ακολούθησε η εμβάπτιση των δειγμάτων του Σκληροτυριού ακολουθώντας την ίδια διαδικασία και τέλος η εμβάπτιση των δειγμάτων της Γραβιέρας.

Μετά το πέρας των 2 ωρών και αφού τα δείγματα είχαν στεγνώσει, ακολούθησε η συσκευασία αυτών σε τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις τροποποιημένης ατμόσφαιρας.

## 5.5 Συσκευασία σε 3 διαφορετικές MAP

### 5.5.1 Υλικά συσκευασίας

Για την συσκευασία χρησιμοποιήθηκε μηχανή θερμομορφοποίησης ημιδύσκαμπτου περιέκτη. Στη μέθοδο αυτή, το πλαστικό, σε μορφή χονδρής μεμβράνης (film) στερεώνεται στα χείλη ενός καλουπιού, θερμαίνεται μέχρι να μαλακώσει και στη συνέχεια πιέζεται στο εσωτερικό του καλουπιού με τη βοήθεια εμβόλου, για να λάβει το σχήμα του καλουπιού (σχήμα 5.4.1.1). Στη συνέχεια το καλούπι ψύχεται και το πλαστικό αντικείμενο αποχωρίζεται και επεξεργάζεται για τις λεπτομέρειες.



Σχήμα 5.4.1.1

Κατασκευή περιέκτη με θερμομορφοποίηση (Μπλούκας, 2004)

Το θερμοδιαμορφούμενο κάτω φιλμ είναι μεμβράνη συνεξώθησης πάχους 435μm αποτελούμενη από APET/PE/EVOH/PE (οι προδιαγραφές του φαίνονται στην εικόνα 5.4.1 του παραρτήματος).

Το πάνω φιλμ που χρησιμοποιήθηκε για να κλείσει η συσκευασία είναι μεμβράνη συνεξώθησης πάχους 90μm αποτελούμενη από PP/PA/EVOH/PA/PE (οι προδιαγραφές του φαίνονται στην εικόνα 5.4.2 του παραρτήματος).

Οι μεμβράνες συνεξώθησης αποτελούνται από στρώματα διαφορετικών πλαστικών μεμβρανών, τα οποία εξέρχονται ταυτόχρονα από κοινή μήτρα εξωθητή, με αποτέλεσμα



να αποτελούν μια ενιαία μεμβράνη. Η μεμβράνη αυτή συνδυάζει τις ιδιότητες των επιμέρους μεμβρανών και ανταποκρίνεται καλύτερα στις απαιτήσεις συσκευασίας διαφόρων τροφίμων.

**PE:** Το πολυαιθυλένιο είναι το πιο ευρέως μαζικής παραγωγής χρησιμοποιούμενο πλαστικό. Είναι θερμοπλαστικό που μαλακώνει σε θερμοκρασίες μεταξύ των 80 και 130°C και έχει καλή χημική σταθερότητα. Οι μηχανικές του ιδιότητες εξαρτώνται από το μοριακό του βάρος και τον βαθμό της διακλάδωσης των αλυσίδων. Το πολυαιθυλένιο μπορεί εύκολα να κολλήσει και να σφραγίσει με θέρμανση, είναι ανθεκτικό και έχει υψηλή ελαστικότητα. Έχει επίσης καλές ιδιότητες αντοχής στο κρύο και είναι καλός φραγμός στους υδρατμούς. (Brandsch et al, 2008)

**PP:** Το πολυπροπυλένιο έχει καταλάβει από το 1986 την τρίτη θέση στην παραγωγή πλαστικών μετά το πολυαιθυλένιο και το πολυβινυλοχλωρίδιο. Αποτελείται από γραμμικές αλυσίδες υδρογονανθράκων και οι ιδιότητές του προσομοιάζουν αυτές του πολυαιθυλενίου. Η στερεοχημική κανονικότητα της κατασκευής της αλυσίδας του μακρομορίου και η σχετικά υψηλή κρυσταλλικότητά του, δίνουν στο πολυπροπυλένιο τα εξέχοντα χαρακτηριστικά του. Αποτελεί καλό φραγμό στους υδρατμούς και έχει ιδιότητες αντοχής στο λίπος. Γενικά το πολυπροπυλένιο έχει παρόμοια χημική αντοχή και ιδιότητες φραγμού σε αέρια και υδρατμούς με το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE). Απλά φιλμ πολυπροπυλενίου έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα τρόφιμα (πχ στη συσκευασία ψωμιού), λόγω της χαμηλής του αντοχής σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μίγματα συμπολυμερών με το αιθυλένιο χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την ικανότητα θερμοκόλλησης καθώς και την αντοχή του υλικού. Με διάταση, κυρίως διαξονική, στο εύρος τήξης τους, τα φιλμ πολυπροπυλενίου μπορούν να προσανατολιστούν. Ο προσανατολισμός μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την βελτίωση ιδιοτήτων όπως η ισχύς, η σταθερότητα στο ψύχος και η αντοχή στην θέρμανση. (Brandsch et al, 2008)

**PA:** Η παραγωγή ενός μεγάλου εύρους πολυαμιδίων (συχνά αναφέρονται ως νάυλον) γίνεται με συμπύκνωση σε μεγάλο μοριακό βάρος αμινο-καρβοξυλικών οξέων (ή λειτουργικών τους παραγώγων, πχ λακτάμες) και από διαμίνες και δικαρβοξυλικά οξέα. Παρόλο που τα πολυαμίδια (nylon 6 και nylon 66) χρησιμοποιούνται ευρέως σαν στρώμα φραγμού σε διάφορες εφαρμογές εύκαμπτων συσκευασιών, δεν είναι τα πιο

αποτελεσματικά υψηλού φραγμού πολυμερή. Μαζί με την αιθυλενο-βινυλική αλκοόλη (EVOH) εμφανίζουν την υψηλότερη πολικότητα μεταξύ των πολυμερών. Λόγω της ισχυρά πολικής φύσης των ομάδων CONH, δεσμοί υδρογόνου σχηματίζονται μεταξύ των γειτονικών μακρομορίων. Αποτέλεσμα αυτού είναι το πολυαμίδιο να είναι σκληρό, ανθεκτικό στην θέρμανση και μερικοί τύποι να είναι πολύ κρυσταλλικοί. Όσο μικρότερο είναι το κομμάτι μεταξύ των αμιδικών ομάδων, τόσο περισσότερο νερό μπορούν οι αμιδικές ομάδες να απορροφήσουν. Η απορρόφηση του νερού αυξάνει την αντοχή, ενώ ταυτόχρονα μειώνει την ακαμψία. Τα πολυαμίδια είναι ανθεκτικά στους περισσότερους διαλύτες, στα λίπη, στα έλαια, στα αλκαλικά και στα οξέα. Μπορεί να διαλυθεί σε υψηλής συγκέντρωσης θειικό οξύ, φαινόλη και m-κρεσόλη. (Brandsch et al, 2008)

**EVOH:** Η αιθυλενο-βινυλική αλκοόλη παράγεται από σαπωνοποίηση του αιθυλενοξικού βινυλεστέρα (EVA) και είναι ένα πλαστικό με εξέχουσες ιδιότητες φραγμού. (Brandsch et al, 2008)

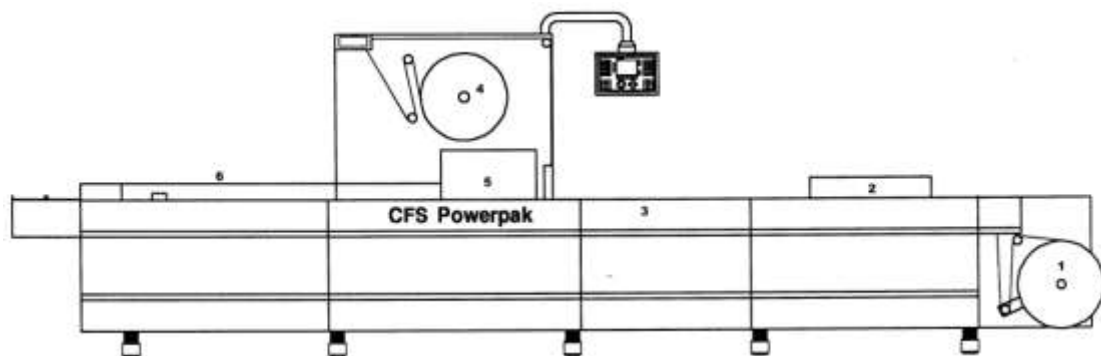
Από τα πλαστικά υλικά, η αιθυλενο-βινυλική αλκοόλη έχει την μικρότερη διαπερατότητα (Piringer, 2000), όπως φαίνεται και από τον πίνακα 5.4.1.1 του παραρτήματος. Η διαπερατότητα όμως απλών αερίων σε πολικούς διαλύτες, εξαρτάται από την υγρασία, γιατί το νερό αλληλεπιδρά ισχυρά με το πολυμερές. Ιδιαίτερα υψηλή είναι η επίδραση της υγρασίας στην διαπερατότητα του οξυγόνου σε στρώματα φραγμού από EVOH. Στους 20°C και 100% σχετική υγρασία, η διαπερατότητα είναι 300 φορές υψηλότερη από ότι σε 0% σχετική υγρασία στην ίδια θερμοκρασία. Λόγω της επίδρασης της υγρασίας στην διαπερατότητα, η EVOH χρησιμοποιείται σε πολυστρωματικές δομές, μεταξύ στρωμάτων ρητινών υψηλού φραγμού στην υγρασία, όπως το πολυαιθυλένιο ή το πολυπροπυλένιο. Με προσαρμογή και θερμική μεταχείριση, οι ιδιότητες φραγμού σε υψηλά επίπεδα υγρασίας μπορούν να βελτιωθούν σημαντικά (με συντελεστή πάνω από 10). Η καθαρή πολυβινυλική αλκοόλη δεν έχει πρακτική εφαρμογή σε άκαμπτες συσκευασίες, διότι διαλύεται στο νερό και είναι δύσκολο να επεξεργαστεί. Σε συμπολυμερή με το αιθυλένιο, η δυνατότητα επεξεργασίας και η αντίσταση στην υγρασία βελτιώνεται. Η διαπερατότητα στα αέρια βελτιώνεται αυξάνοντας την περιεκτικότητα στο αιθυλένιο. (Haney, 2002)

**APET:** Ο πολυτερεφθαλικός αιθυλεστέρας είναι μία θερμοπλαστική πολυμερής ρητίνη και χρησιμοποιείται σε διάφορες εφαρμογές, μεταξύ αυτών και η θερμοδιαμόρφωση. Ανάλογα με την επεξεργασία, ο PET μπορεί να υφίσταται ως άμορφο (διαφανές) και

σαν ημικρυσταλλικό πολυμερές. Το τελευταίο μπορεί να εμφανίζεται ως διαφανές ή αδιαφανές και άσπρο, εξαρτώμενο από την κρυσταλλική δομή του και το μοριακό μέγεθος. Ο APET ανταγωνίζεται με το PVC και το προσανατολισμένο πολυστυρένιο σε θερμοδιαμορφούμενους δίσκους. Δεν είναι κατάλληλος για θερμό γέμισμα και δεν είναι σταθερός στην θέρμανση. Οι ικανότητες φραγμού του PET είναι καλές αναφορικά με τα αέρια, τα αρώματα και τα λίπη και έχει ελαφρά χαμηλότερες ικανότητες φραγμού στους υδρατμούς. Οι ιδιότητες σαν φραγμός σε αέρια μπορούν να βελτιωθούν αισθητά με συνεξώθηση με ένα στρώμα φραγμού όπως το πολυαμίδιο. (Haney, 2002)

### 5.5.2 Μηχανή συσκευασίας

Η συσκευαστική μηχανή που χρησιμοποιήθηκε ήταν το μοντέλο Powerpak 660 της εταιρίας CFS όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 5.5.2.1. Η συσκευαστική μηχανή (CFS manual).

Η κάτω μεμβράνη (APET/PE/EVOH/PE) πάχους 435μm τυλιγμένη σε ρολό (σταθμός 1 της εικόνας 5.4.2.1), περνάει από σταθμό υψηλής θερμοκρασίας, όπου προθερμαίνεται για ~2'' στους ~135°C (σταθμός 2). Στη συνέχεια, με την βοήθεια εμβόλων και υποπίεσης, η μεμβράνη διαμορφώνεται σε σκληρό σκαφάκι σύμφωνα με το σχήμα του καλουπιού.

Μετά την θερμοδιαμόρφωση της μεμβράνης τα κομμάτια του τυριού τοποθετούνται χειροκίνητα στις θήκες (καλούπια) που προκύπτουν (σταθμός 3) και εισέρχονται στον

χώρο με την τροποποιημένη ατμόσφαιρα (σταθμός 5). Ο χώρος αυτός αποτελεί ταυτόχρονα και χώρο σφράγισης της συσκευασίας με την πάνω μεμβράνη (PP/PA/EVOH/PA/PE) πάχους 90μm, η οποία είναι επίσης τυλιγμένη σε φιλμ (σταθμός 4).

Στο τελικό στάδιο τα ήδη κλειστά καλούπια κόβονται περιμετρικά σε σταθμό μαχαιριών (σταθμός 6) δημιουργώντας έτσι τις ανεξάρτητες συσκευασίες.

### 5.5.3 Μίκτης αερίων

Το μίγμα των αερίων που τροφοδοτεί την συσκευαστική μηχανή προκύπτει από δύο ανεξάρτητες συστοιχίες αερίων. Η μία συστοιχία αποτελείται από δώδεκα φιάλες N<sub>2</sub>, ενώ η άλλη από δώδεκα φιάλες CO<sub>2</sub>. Η έξοδος κάθε συστοιχίας είναι συνδεδεμένη στον μίκτη των αερίων όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 5.4.3.1. Ο μίκτης αερίων

Από τον πίνακα ελέγχου ρυθμίστηκαν οι συγκεντρώσεις των αερίων περιστρέφοντας τον διακόπτη του CO<sub>2</sub>, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.4.3.2.



Εικόνα 5.4.3.2. Ο πίνακας ελέγχου του μίκτη αερίων

Ο μίκτης περιλαμβάνει μικρή δεξαμενή (buffer) για το μίγμα των αερίων, καθώς και αναλυτή για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων.

## 5.6 Αναλυτής αερίων

Η μέτρηση της συγκέντρωσης των αερίων θα γίνεται με αναλυτή “OXYBABY V O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>” της WITT-GASETECHNIK GmbH & Co.

Πρόκειται για έναν αναλυτή αερίων χειρός, χωρίς καλώδια, ο οποίος έχει δυνατότητα μέτρησης της συγκέντρωσης του οξυγόνου και του διοξειδίου του άνθρακα σε μη εύφλεκτα μίγματα αερίων. Το εύρος μέτρησης είναι από 0 έως 100% κατ’ όγκο, τόσο για το οξυγόνο, όσο και για το διοξείδιο του άνθρακα.

Ο μετρητής είναι εφοδιασμένος με βελόνα μέσω της οποίας το μίγμα των αερίων προς ανάλυση εισέρχεται στο μηχανήμα. Η αναρρόφηση του δείγματος αέρα γίνεται από μια ενσωματωμένη αντλία και τροφοδοτεί τους δύο αισθητήρες οξυγόνου και διοξειδίου του

άνθρακα. Το οξυγόνο που περιέχεται στο δείγμα αέρα δημιουργεί μια μικρή ηλεκτρική διαφορά δυναμικού αναλογική με την συγκέντρωση οξυγόνου. Η διαφορά δυναμικού μετριέται από τον αισθητήρα και η αντίστοιχη συγκέντρωση οξυγόνου υπολογίζεται και εμφανίζεται στην οθόνη. Η μέτρηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα εκτελείται από έναν οπτικό αισθητήρα υπέρυθρου. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα, με την ημερομηνία και τον χρόνο της μέτρησης, καταγράφονται αυτόματα μετά το πέρας της μέτρησης (εικόνα 5.6.1).



Εικ.5.6.1 Ο αναλυτής αερίων

Το όργανο είναι εφοδιασμένο με έναν αυτόματο αντισταθμιστή πίεσης για την αποφυγή μη σωστών αναλύσεων, που μπορεί να προκύψουν από αλλαγές στην περιβαλλοντική πίεση ή στις πιέσεις των αερίων της συσκευασίας. Είναι επίσης εφοδιασμένο με εσωτερική μνήμη για δεδομένα 100 μετρήσεων. Τα δεδομένα διατηρούνται ακόμη και όταν το όργανο παραμένει κλειστό. Η μνήμη είναι τύπου δακτυλίου, δηλαδή μόλις η μνήμη γεμίζει, τα παλιότερα δεδομένα σβήνουν αυτόματα όταν μια νέα τιμή μέτρησης αποθηκεύεται. (Oxybaby Instruction Manual, 2006)

## 5.7 Οργανοληπτικός έλεγχος

Ο οργανοληπτικός έλεγχος ή οργανοληπτική αξιολόγηση είναι η αξιολόγηση των χαρακτηριστικών του προϊόντος με την βοήθεια των αισθητηρίων οργάνων.

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των τυριών αξιολογήθηκαν αμέσως μετά την συσκευασία και ο έλεγχος επαναλαμβανόταν κάθε 15 ημέρες, μέχρι το τέλος της διάρκειας ζωής (6 μήνες).

Ο έλεγχος βασίστηκε στις κατευθυντήριες οδηγίες του σχήματος αξιολόγησης DLG (German Agricultural Society), ανάλογο των προτύπων ISO 22935-1, ISO 22935-2 και ISO 22935-3 για τον οργανοληπτικό έλεγχο του γάλακτος και των γαλακτοκομικών προϊόντων.

Οι αρχές της μεθόδου:

- Τρεις εξειδικευμένοι αναλυτές (με βοήθεια από ένα τέταρτο άτομο), αξιολογούν ένα γαλακτοκομικό προϊόν για τα οργανοληπτικά του χαρακτηριστικά
- Κάθε ένας βαθμολογεί ατομικά
- Αξιολογούνται ξεχωριστά η εξωτερική εμφάνιση, η εσωτερική εμφάνιση, η υφή, η οσμή και η γεύση με κλίμακα από 1-5, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.7.1 (Zinnecker, 2009)

Πίνακας 5.7.1 Αξιολόγηση οργανοληπτικών χαρακτηριστικών γαλακτοκομικών προϊόντων με βάση το DLG-scheme

| Προϊόν           | Οπτική Εμφάνιση | Οσμή | Γεύση | Υφή  | Εσωτερική Εμφάνιση | Εξωτερική Εμφάνιση |
|------------------|-----------------|------|-------|------|--------------------|--------------------|
| Γάλα             | x               | x    | x     |      |                    |                    |
| Κρέμα            | x               | x    | x     |      |                    |                    |
| Προϊόντα με γάλα | x               | x    | x     | x    |                    |                    |
| Τυρί             |                 | x    | x     | x    | x                  | x                  |
| Φρέσκο Τυρί      | x               | x    | x     | Δομή |                    |                    |

- Όσο περισσότεροι πόντοι, τόσο καλύτερη η ποιότητα

- Η βαθμολόγηση με βαθμό 5 σημαίνει ότι το προϊόν είναι ποιοτικά πρώτης τάξεως (πίνακας 5.7.2)

Πίνακας 5.7.2 Κλίμακα βαθμολόγησης με βάση το DLG testing scheme

| Βαθμοί | Χαρακτηρισμός  |
|--------|--|
| 5      | Πλήρης συμφωνία με τις απαιτήσεις και τα πρότυπα ποιότητας |
| 4      | Μικρή απόκλιση από τα πρότυπα ποιότητας                    |
| 3      | Μικρά ελαττώματα – ατέλειες                                |
| 2      | Καταφανή ελαττώματα  |
| 1      | Σημαντικά ελαττώματα                                       |
| 0      | Υπερβολικές αποκλίσεις από τα πρότυπα ποιότητας            |

- Μόνο ακέραιοι βαθμοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν
- Καθορισμένα ελαττώματα υπάρχουν σε πίνακες, όπως ο πίνακας που ακολουθεί

Πίνακας 5.7.3 Πίνακας κοινών γνωρισμάτων (ISO 22935-2:2009)

| Παράμετρος          | Γνωρίσματα  |
|---------------------|---|
| Εμφάνιση Εξωτερικά  | Γέμισμα συσκευασίας, ύψος, κλίση, άκρη  |
| Φλοιός - κρούστα    | Ραγισμένη, λιπαρή, με οπές, μουχλιασμένη, τραχεία, με κηλίδες, πάχος στρώσης, υγρό, με πτυχές   |
| Εσωτερικά           | Με διχρωμία, καφέ, κατεστραμμένο, με κρυστάλλους, εύθραυστο, σταγονίδια (ελεύθερη υγρασία ή λίπος), ελεύθερο λίπος, ελεύθερη πρωτεΐνη, σκληροί κόκκοι, οφθαλμοί, ξένα σώματα, γυαλιστερά ανοίγματα, κοκκώδες, όψη μαρμάρου, με κηλίδες, ανοίγματα σαν φωλιές, ανοιχτή δομή, θαμπό – θολό, με ψίλλισμα (pin-holed), κακή διασπορά των συστατικών, με ρωγμές, ριγωτό, σφιχτά συσκευασμένο, συμπαγές, ανομοιόμορφος χρωματισμός, με πτυχές, διαχωρισμός ορού,  |
| Οσμή - γεύση        | Όξινη, αμμωνίας, ζώου, μήλου, στυπτική, πικρή, βρασμένου γάλακτος, καμένου, βουτύρου, καραμέλας, χαρτονιού, δημητριακών, κιμωλίας, χημικού, μαγειρεμένου, κρέμας, διακετυλίου, γήινη, λιπαρή, κοπρώδης, βοσκής – ζωοτροφής, ζυμώδης, ζυμώδης – φρουτώδης, ψαριού, ουδέτερη, λουλουδένια, ξένη γεύση, φρέσκιας κρέμας, φρεσκοκομμένου γρασιδιού, χόρτου, λακτόνης, φωτοξείδωσης, βύνης, ζωμού κρέατος, μεταλλική, σκόνης γάλακτος, ζυμώδης, μούχλας, λαδιού, οξείδωσης, προπιονικού οξέος, δριμεία, σάπια, ταγγή, αλμυρή, οξεία, ενσώρωμα, σαπουνιού, όξινη, μπαγιάτικη, θείου, γλυκιά, βουτυρική, μη χαρακτηριστική, μη καθαρή, λαχανικών, βρεγμένου χόρτου, τυρογάλακτος |
| Υφή - συνεκτικότητα | Εύθρυπτο, σαν κιμωλία, τραχύ, με κομμάτια πήγματος, αλευρώδες, κοκκώδες, αμώδες, στρωματοποιημένο, με σβώλους, ανομοιογενές, υγρό, ζυμαρωτό, πλαστικό, λαστιχένιο, κοντή δομή, αλειφωτό, λείο, σπογγώδες, με κλωστές, κολλώδες, συμπαγές, σκληρό  |



- Χαρακτηρισμοί για ελαττώματα που δεν υπάρχουν στον πίνακα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν
- Εάν ένα χαρακτηριστικό του τυριού αξιολογηθεί με βαθμολογία 4, θα πρέπει να δοθούν εξηγήσεις:
  - ο Υποχρεωτικά εάν πρόκειται για την εμφάνιση και την υφή
  - ο Προαιρετικά, εάν πρόκειται για την οσμή ή την γεύση
- Εάν ένα χαρακτηριστικό του τυριού αξιολογηθεί με βαθμολογία 3, ή χαμηλότερη, τα ελαττώματα θα πρέπει να εξηγηθούν ανεξάρτητα από το ποιο χαρακτηριστικό είναι αυτό

Πριν την οργανοληπτική αξιολόγηση, τα τυριά αφήνονται σε θερμοκρασία δωματίου για 20-30min, έτσι ώστε κατά τον έλεγχο η θερμοκρασία τους να είναι τουλάχιστον 10°C.

Με βάση το DLG testing scheme, αλλά και το ISO 22935-2, τα τυριά ελέγχονται αρχικά οπτικά εξωτερικά πριν ανοιχθεί η συσκευασία. Σε αυτό βοήθησε το γεγονός ότι τα δείγματα ήταν συσκευασμένα σε διάφανη συσκευασία.

Στη συνέχεια ελέγχεται το δείγμα εσωτερικά, πάλι οπτικά για γνωρίσματα όπως αυτά που φαίνονται στον πίνακα 5.7.3.

Ακολουθεί έλεγχος του σώματος και της υφής, χρησιμοποιώντας καθορισμένα κομμάτια του τυριού που λαμβάνονται με κόψιμο ή από τον πυρήνα του δείγματος, κάμπτοντας, πιέζοντας και τρίβοντας το μεταξύ του δείκτη και του αντίχειρα, καθώς και με μάζηση.

Για τον έλεγχο της οσμής, ο δοκιμαστής μπορεί να μυρίσει ένα ολόκληρο κομμάτι ή να σπάσει το κομμάτι μπροστά στην μύτη του.

Η οσμή θεωρείται το πιο σημαντικό ποιοτικό χαρακτηριστικό για πολλά τρόφιμα και ποτά. Οι μέθοδοι επεξεργασίας, τα υλικά συσκευασίας και οι συνθήκες αποθήκευσης μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το άρωμα του τροφίμου. (Αρβανιτογιάννης, 1995)

Τέλος για την αξιολόγηση της γεύσης καθορισμένο κομμάτι τυριού μασιέται και σαλιώνεται.

Είναι γνωστό ότι η γεύση μπορεί να διαχωριστεί σε τέσσερις βασικές, αν και πρόσφατα οι Ιάπωνες έχουν προτείνει την ύπαρξη μιας πέμπτης, γνωστής ως “ουμάμι”, και είναι εφικτή η αναπαραγωγή οποιασδήποτε γεύσης με κατάλληλη ανάμιξη. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί, ότι είναι αδύνατο να γίνει το αντίστοιχο με τις αρωματικές ουσίες, εξαιτίας του πολύ μεγάλου αριθμού τους. (Αρβανιτογιάννης, 1995)

## 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 6.1 Φυσικοχημικές και μικροβιολογικές αναλύσεις

Στα πλαίσια του ποιοτικού ελέγχου των τυριών που χρησιμοποιήθηκαν για το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις στα δείγματα των τριών τυριών, τόσο πριν, όσο και μετά το πέρας του πειράματος. Αυτές περιλάμβαναν τον προσδιορισμό της υγρασίας, του pH και της περιεκτικότητας σε αλάτι. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

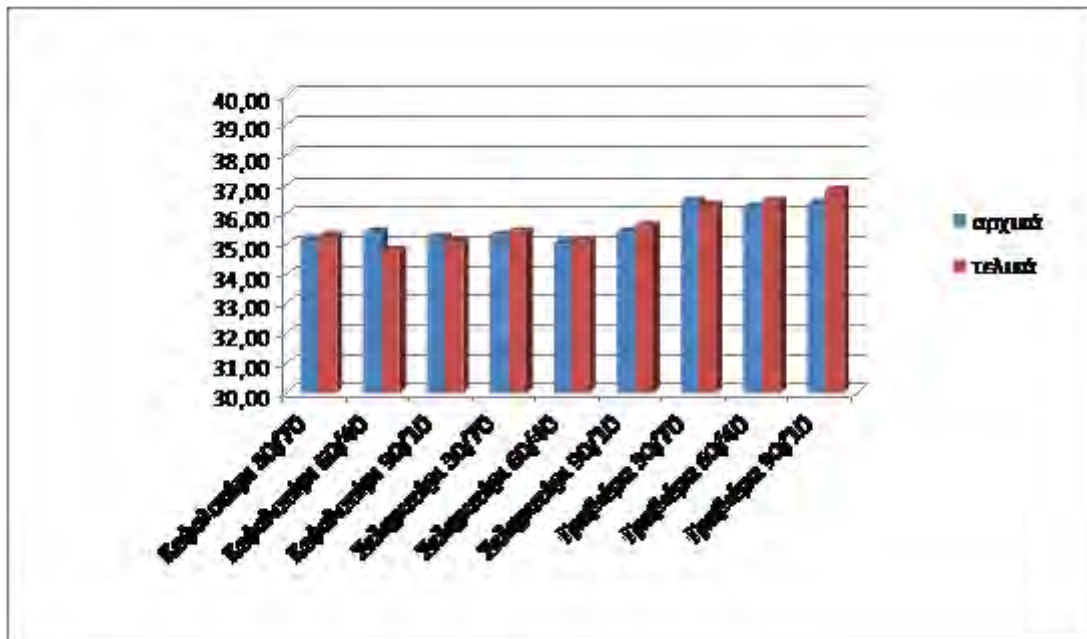
Πίνακας 6.1.1: Αποτελέσματα φυσικοχημικών αναλύσεων στα τυριά

| 17.5.2010          | Moisture | Salt | pH   |
|--------------------|----------|------|------|
| Κεφαλοτύρι 30/70   | 35,16    | 4,76 | 5,39 |
| Κεφαλοτύρι 60/40   | 35,42    | 4,73 | 5,46 |
| Κεφαλοτύρι 90/10   | 35,27    | 4,80 | 5,41 |
| Σκληροτύρι 30/70   | 35,32    | 4,43 | 5,40 |
| Σκληροτύρι 60/40   | 35,03    | 4,45 | 5,37 |
| Σκληροτύρι 90/10   | 35,42    | 4,63 | 5,36 |
| Γραβιέρα 30/70     | 36,47    | 2,71 | 5,60 |
| Γραβιέρα 60/40     | 36,27    | 2,66 | 5,62 |
| Γραβιέρα 90/10     | 36,38    | 2,53 | 5,57 |
| Κεφαλοτύρι Control | 35,12    | 4,62 | 5,45 |
| Σκληροτύρι Control | 35,38    | 4,52 | 5,42 |
| Γραβιέρα Control   | 36,09    | 2,70 | 5,55 |

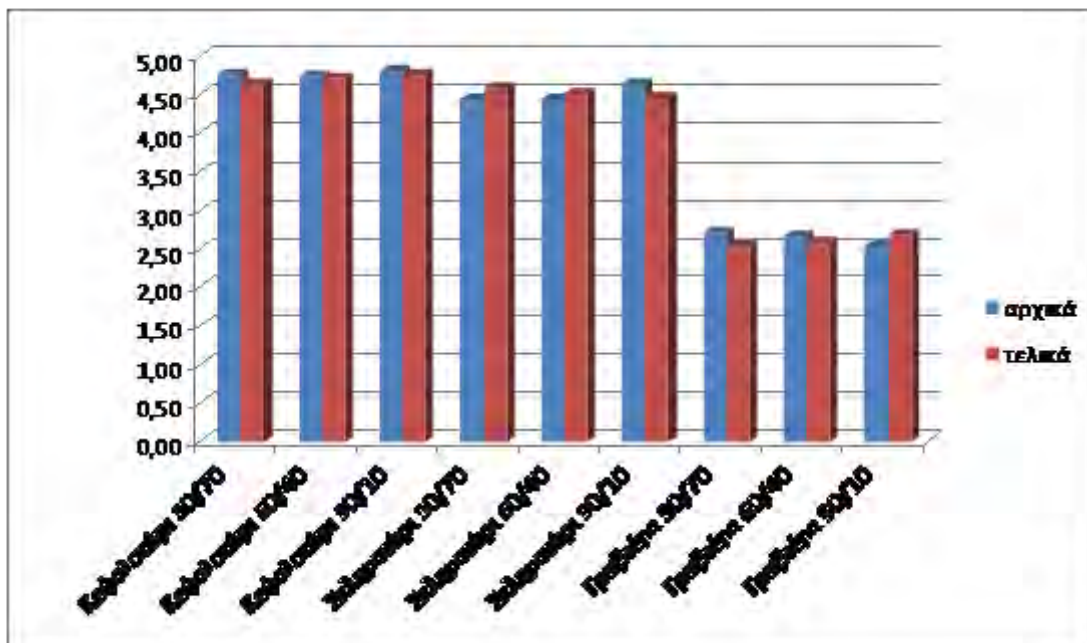
| 18.11.2010       |       |      |      |
|------------------|-------|------|------|
| Κεφαλοτύρι 30/70 | 35,29 | 4,63 | 5,38 |
| Κεφαλοτύρι 60/40 | 34,82 | 4,71 | 5,33 |
| Κεφαλοτύρι 90/10 | 35,09 | 4,75 | 5,28 |
| Σκληροτύρι 30/70 | 35,44 | 4,58 | 5,35 |
| Σκληροτύρι 60/40 | 35,12 | 4,51 | 5,30 |
| Σκληροτύρι 90/10 | 35,63 | 4,47 | 5,32 |
| Γραβιέρα 30/70   | 36,30 | 2,53 | 5,59 |
| Γραβιέρα 60/40   | 36,46 | 2,58 | 5,56 |
| Γραβιέρα 90/10   | 36,82 | 2,69 | 5,46 |

Τα control δείγματα δεν ελέγχθηκαν στο τέλος της διάρκειας ζωής λόγω της έντονης αλλοίωσης που είχαν υποστεί.

Διαγραμματικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων και η σύγκριση μεταξύ των δυο δειγματοληψιών παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.



Διάγραμμα 6.1.1: Σύγκριση περιεκτικότητας σε υγρασία μετά την συσκευασία και στο τέλος της διάρκειας ζωής

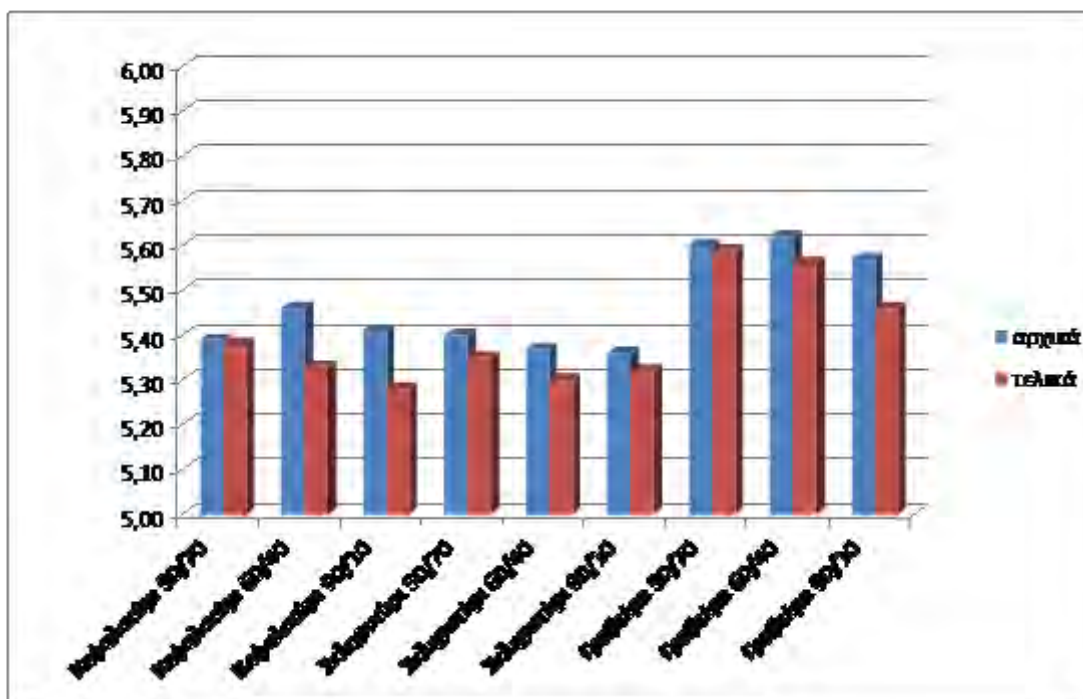


Διάγραμμα 6.1.2: Σύγκριση περιεκτικότητας σε αλάτι μετά την συσκευασία και στο τέλος της διάρκειας ζωής

Από τον πίνακα 6.1.1 και τα διαγράμματα 6.1.1, 6.1.2, φαίνεται ότι δεν υπάρχουν αξιόλογες μεταβολές στην υγρασία των τυριών και στην περιεκτικότητά τους σε αλάτι, κατά την διάρκεια ζωής τους σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Αυτό ήταν άλλωστε το αναμενόμενο, αφού οι μεμβράνες που χρησιμοποιήθηκαν (πάνω και κάτω φιλμ) παρείχαν υψηλό φραγμό και στην υγρασία.

Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων μελετών, όπως των Juric και συν. (2003), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι η καθαρή σύσταση των τυριών ήταν μέσα στο αναμενόμενο εύρος και δεν υπήρχαν αξιόλογες μεταβολές στην υγρασία, στο λίπος και στην πρωτεΐνη. Υπήρχαν μόνο μικρές μεταβολές στο pH.

Από την άλλη μεριά οι Romani και συν. (2002), ενώ διαπίστωσαν ότι κομμάτια τυριού Parmigiano Regiano συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (MA1 – 50:50 and MA2 – 30:70 CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>) δεν είχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις στην υγρασία (κυμαινόμενες από 28 έως 29%) κατά την διατήρηση για 90 ημέρες, ανέφεραν ότι τα δείγματα που είχαν συσκευαστεί υπό κενό, έδειξαν από την εξηκοστή ημέρα αποθήκευσης, ελαφρά, αλλά σημαντικά υψηλότερες τιμές υγρασίας, οι οποίες κυμαίνονταν από 28% στην αρχή της αποθήκευσης έως 30% στις 60 και 90 ημέρες. Η αύξηση της υγρασίας στα τυριά συσκευασμένα υπό κενό θα μπορούσε να ειπωθεί ότι είναι πλασματική, λόγω της αλλαγής στη σύσταση που προκαλείται από φαινόμενα μετανάστευσης λίπους (στην επιφάνεια) και απώλειας ξηράς ουσίας. Η εκτέλεση ενός ισοζυγίου μάζας, λαμβάνοντας υπόψη την ποσότητα του λίπους που παρέμεινε στις εσωτερικές επιφάνειες της σακούλας επιβεβαίωσε την υπόθεση (Romani et al, 2002).



Διάγραμμα 6.1.3: Σύγκριση τιμών pH μετά την συσκευασία και στο τέλος της διάρκειας ζωής

Από τον πίνακα 6.1.1 και το διάγραμμα 6.1.3., φαίνεται ότι το pH ήταν σε υψηλότερα επίπεδα στα δείγματα Γραβιέρας και χαμηλότερα στο Κεφαλοτύρι και στο Σκληροτύρι. Αυτό οφείλεται στο τυρί και στην τεχνολογία παραγωγής του και οι τιμές που μετρήθηκαν μετά την συσκευασία ήταν οι αναμενόμενες.

Παρατηρούμε επίσης ότι οι τιμές pH που μετρήθηκαν στο τέλος της διάρκειας ζωής ήταν ελαφρώς χαμηλότερες από τις αρχικές. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στο CO<sub>2</sub>, το οποίο όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο για την δράση των αερίων που χρησιμοποιούνται στην MAP, έχει την ιδιότητα κατά την διάλυσή του στο τυρί να παράγει ανθρακικό οξύ και να μειώνει το pH. Έτσι, θεωρείται λογικό το γεγονός ότι η μείωση του pH εμφανίζεται εντονότερη στα δείγματα που συσκευάστηκαν σε 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>, αφού τα δείγματα αυτά απορρόφησαν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub>.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα άλλων μελετών, όπως των Gonzalez-Fandos και συν. (2000), όπου τα τυριά συσκευασμένα σε 100% CO<sub>2</sub>, έδειξαν τις χαμηλότερες τιμές pH. Η μείωση του pH

προκαλούμενη από ατμόσφαιρες CO<sub>2</sub>, έχει αναφερθεί και από άλλους ερευνητές και προτείνεται σαν ένας από τους μηχανισμούς με τους οποίους το CO<sub>2</sub> αναστέλλει την μικροβιακή ανάπτυξη.

Τα παραπάνω ενισχύονται και από την μελέτη των Mexis και συν, όπου η τιμή του pH δεν διαφοροποιήθηκε κατά την διατήρηση Γραβιέρας συσκευασμένης σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα 100% N<sub>2</sub> (Mexis et al, 2010). Η διαφοροποίηση οφείλεται στην απουσία CO<sub>2</sub>. Στην προαναφερθείσα μελέτη δεν χρησιμοποιήθηκε καθόλου CO<sub>2</sub>, ενώ χρησιμοποιήθηκε σε όλες τις συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας της παρούσας μελέτης.

Σε αντίθεση με τα παρόντα αποτελέσματα, δηλαδή αύξηση του pH καταγράφηκε σε μελέτη για την επίδραση της MAP στην διάρκεια ζωής του τυριού Cottage, όπου το pH και η ογκομετρούμενη οξύτητα αυξήθηκαν. Τα μη αναμενόμενα αποτελέσματα αποδόθηκαν από τους ερευνητές στην μη ομογενοποιημένη δομή του τυριού (Maniar et al, 1994).

Παράλληλα με τις φυσικοχημικές αναλύσεις έλαβαν χώρα και μικροβιολογικές αναλύσεις των εξής μικροοργανισμών: Coliforms, E.coli, L.monocytogenes, Salmonella, St.aureus και ζύμες - μύκητες. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 6.1.2: Αποτελέσματα μικροβιολογικών αναλύσεων στα τυριά (cfu/gr)

| Αρχικά           | Coliforms<br>(cfu/gr) | E.coli<br>(cfu/gr) | Listeria<br>monocytogenes | Salmonella  | Yeasts<br>(cfu/gr) |
|------------------|-----------------------|--------------------|---------------------------|-------------|--------------------|
| Κεφαλοτύρι 30/70 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Κεφαλοτύρι 60/40 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Κεφαλοτύρι 90/10 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Σκληροτύρι 30/70 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Σκληροτύρι 60/40 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Σκληροτύρι 90/10 | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Γραβιέρα 30/70   | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | 40                 |
| Γραβιέρα 60/40   | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |
| Γραβιέρα 90/10   | <100                  | <10                | n.d in 25gr               | n.d in 25gr | <10                |

#### Τελικά

|                  |      |     |             |             |     |
|------------------|------|-----|-------------|-------------|-----|
| Κεφαλοτύρι 30/70 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Κεφαλοτύρι 60/40 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Κεφαλοτύρι 90/10 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Σκληροτύρι 30/70 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Σκληροτύρι 60/40 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Σκληροτύρι 90/10 | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Γραβιέρα 30/70   | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Γραβιέρα 60/40   | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |
| Γραβιέρα 90/10   | <100 | <10 | n.d in 25gr | n.d in 25gr | <10 |

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα, όλα τα τυριά ήταν άψογα, τόσο από άποψη ασφάλειας, όσο και από την πλευρά της υγιεινής της παραγωγικής διαδικασίας, εκπληρώνοντας όλα τα κριτήρια που καθορίζονται από τον κανονισμό (ΕΚ) 1441/2007.

Δυστυχώς όμως, η εξαρχής απουσία ζυμών, σταφυλόκοκκων ή άλλων παθογόνων μικροοργανισμών, όπως η *Listeria monocytogenes* δεν μας έδωσε την δυνατότητα να παρακολουθήσουμε την επίδραση της τροποποιημένης ατμόσφαιρας στην ανάπτυξή τους.

Αναφορικά με τις ζύμες, οι Westall et al (1998) μελέτησαν την επίδραση διαφόρων τροποποιημένων ατμοσφαιρών στην ανάπτυξη των ζυμών σε διάφορα μαλακά τυριά και ανέφεραν ότι διαφορετικές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> είχαν διαφορετική επίδραση σε διαφορετικούς τύπους ζυμών, προτείνοντας τελικά την μελέτη της επίδρασης του CO<sub>2</sub> σε συγκεκριμένα είδη ζυμών.

Παρόλο που σε κανένα από τα δείγματα που εξετάστηκαν δεν ανιχνεύτηκε *Listeria monocytogenes* – που είναι λόγω επιμολύνσεων ο πιο συχνά απαντώμενος παθογόνος σε τυριά από παστεριωμένο γάλα – κρίνεται σκόπιμο να γίνει μια συνοπτική αναφορά σε άλλες μελέτες, εξαιτίας του γεγονότος ότι ανησυχίες σχετικά με την ασφάλεια τροφίμων συσκευασμένων σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα έχουν διατυπωθεί, από την στιγμή που η απουσία οξυγόνου μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη αναερόβιων παθογόνων μικροοργανισμών.

Έτσι σε μελέτη για την επίδραση της MAP σε τυρί εμβολιασμένο με *Listeria monocytogenes* (Whitley et al, 1999), αποδείχθηκε ότι η MAP, είτε χρησιμοποιήθηκαν ατμόσφαιρες που περιείχαν O<sub>2</sub>, είτε όχι, δεν μπόρεσε να ελέγξει την ανάπτυξη.



Σε παρόμοια αποτελέσματα κατέληξαν και οι Olarte et al, (2002), εμβολιάζοντας με *Listeria monocytogenes* φρέσκο κατσικίσιο τυρί (Cameros cheese) και συσκευάζοντάς το σε τροποποιημένες ατμόσφαιρες 20%CO<sub>2</sub>/80%N<sub>2</sub>, 40%CO<sub>2</sub> /60%N<sub>2</sub> και 100%CO<sub>2</sub>, με control δείγματα συσκευασμένα σε αέρα. Η MAP με 100%CO<sub>2</sub> έδειξε τους χαμηλότερους μικροβιακούς πληθυσμούς, ενώ και η συγκέντρωση της *L.monocytogenes* ήταν χαμηλότερη στις συσκευασίες με CO<sub>2</sub>. Παρόλα αυτά, μετά από 28 ημέρες, οι πληθυσμοί της *L.monocytogenes* ήταν 1,3 log χαμηλότερη στα εμβολιασμένα δείγματα συσκευασμένα σε 100% CO<sub>2</sub>, από τα συσκευασμένα σε αέρα, καταδεικνύοντας ότι η MAP δεν αποτελεί κατάλληλο μέσο για την αποφυγή ανάπτυξης της *L.monocytogenes*.

Οι Harrison et al (2000), διαπίστωσαν ότι η θερμοκρασία ήταν ένας καθοριστικός παράγοντας που επηρεάζει τον ρυθμό ανάπτυξης της *Listeria monocytogenes* σε εμβολιασμένα τυριά. Άνοδος της θερμοκρασίας από τους 4°C στους 8°C, αύξησε τους ρυθμούς ανάπτυξης τόσο σε συσκευασίες με αέρα, όσο και σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι για να προληφθεί η ανάπτυξη της *L.monocytogenes*, θα πρέπει να αποκλειστεί από το προϊόν με χρήση παστεριωμένου γάλακτος στην παραγωγή του τυριού και ακολουθώντας καλές πρακτικές υγιεινής.

Την επίδραση της θερμοκρασίας στην ανάπτυξη της *L.monocytogenes* σε τυρί Cottage, συσκευασμένο σε MAP μελέτησαν και οι Chen et al (1992). Η συσκευασία σε 35% CO<sub>2</sub> ήταν περισσότερο αποτελεσματική στους 4°C, από ότι στους 7°C, υποδεικνύοντας ότι συνδυασμός υψηλής συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> και διατήρηση σε χαμηλή θερμοκρασία μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο λιστερίωσης.

Εκτός από την επίδραση στην ανάπτυξη της *Listeria*, η θερμοκρασία έχει πολύ σημαντική επίδραση στους ρυθμούς όλων των διεργασιών για την διατήρηση των συνθηκών στη MAP (ρυθμός ανταλλαγής αερίων με το προϊόν και ρυθμός διάχυσης μέσω των υλικών συσκευασίας) και επίσης του ρυθμού των μεταβολικών διεργασιών που θα οδηγήσουν στην αλλοίωση του προϊόντος.

Έτσι επιλέχθηκε ως θερμοκρασία διατήρησης των δειγμάτων οι 6±1°C.

Η επίδραση της θερμοκρασίας συντήρησης μελετήθηκε και από τους Papaioannou et al (2006), όπου τυρί Ανθότυρος συσκευάστηκε σε τροποποιημένες ατμόσφαιρες 30%/70% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (M1) και 70%/30% CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (M2), ενώ τα control δείγματα συσκευάστηκαν υπό κενό. Η αποθήκευση των δειγμάτων έγινε στους 4°C και στους 12°C. Στους 4°C η συσκευασία M1 παράτεινε την διάρκεια ζωής κατά 10 ημέρες σε σχέση με το control δείγμα, ενώ η M2 κατά 20 ημέρες. Αντίθετα στους 12°C η αύξηση της διάρκειας ζωής ήταν μόνο 2 ημέρες στην συσκευασία M1 και 4 ημέρες στην συσκευασία M2, αποδεικνύοντας έτσι τον σημαντικό ρόλο της θερμοκρασίας στην αποθήκευση σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα. (Papaioannou et al, 2006)

## 6.2 Ανάλυση της σύστασης των αερίων

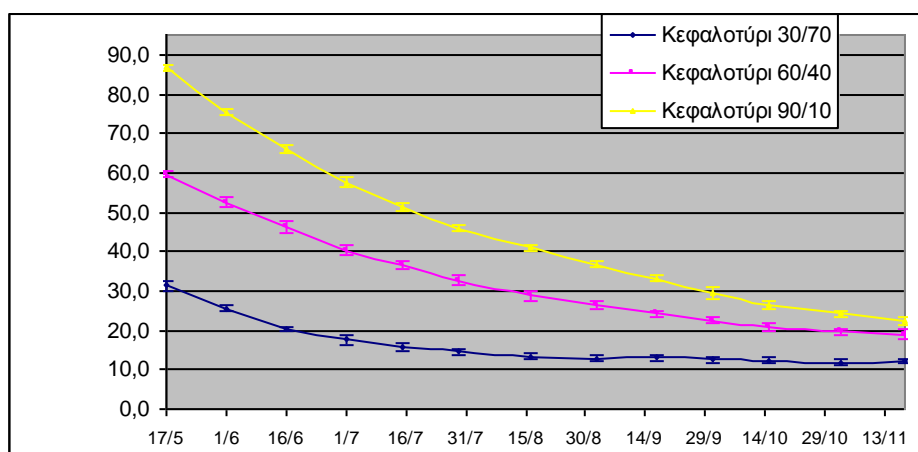
Μετά την αρχική συσκευασία των τυριών στις τρεις διαφορετικές συγκεντρώσεις αερίων, ακολούθησε τακτική δειγματοληψία μιας συσκευασίας από κάθε περίπτωση, στην οποία και πραγματοποιήθηκε έλεγχος της συγκέντρωσης των αερίων με σκοπό την παρακολούθηση της εξέλιξης των αερίων μέσα στη συσκευασία λόγω της αλληλεπίδρασης με το προϊόν και την πάροδο του χρόνου.

Η ανάλυση των αερίων έγινε με τον αναλυτή αερίων Oxybaby, κολλώντας στην συσκευασία μία προστατευτική μεμβράνη. Η προστατευτική μεμβράνη και η πάνω μεμβράνη της συσκευασίας διαπερνιούνται από την βελόνα του αναλυτή αερίων, ο οποίος έδινε απευθείας ένδειξη %O<sub>2</sub> και %CO<sub>2</sub> στον υπερκείμενο χώρο της συσκευασίας, ενώ το %N<sub>2</sub> μπορεί να υπολογιστεί από την διαφορά: [100% - (%CO<sub>2</sub>+%O<sub>2</sub>)].

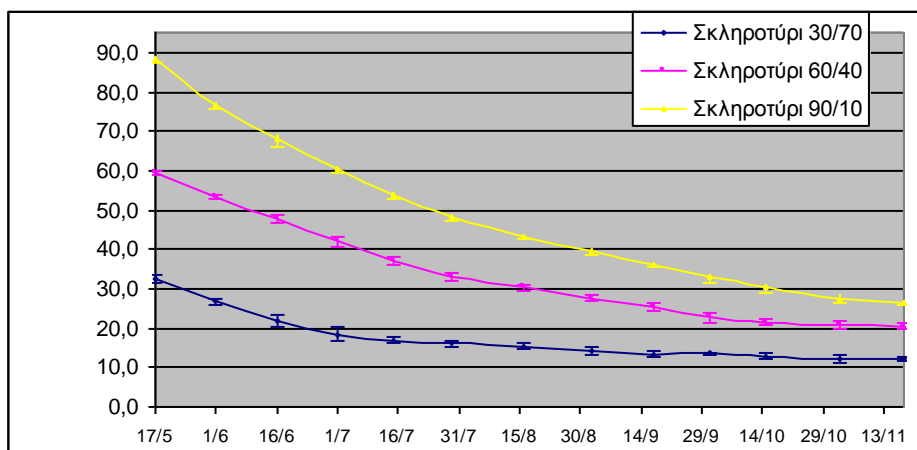
### 6.2.1 Μετρήσεις διοξειδίου του άνθρακα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.1.1 του παραρτήματος.

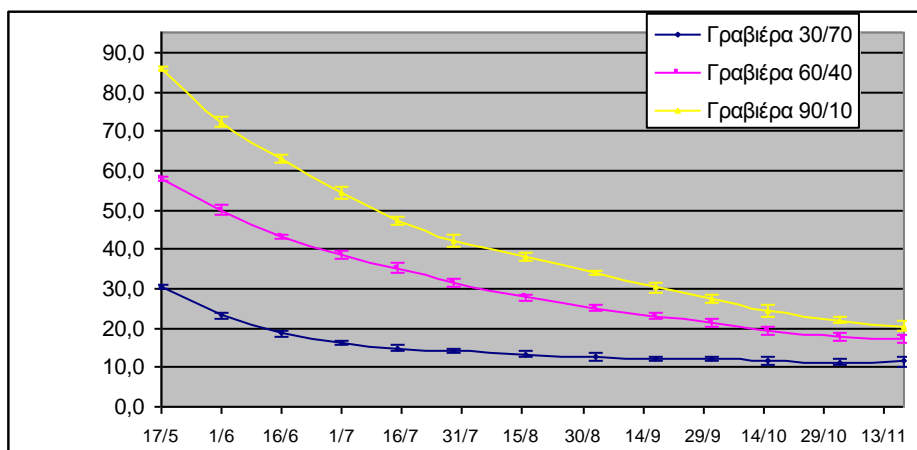
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στις τρεις διαφορετικές αναλογίες αερίων στο κάθε τυρί.



Διάγραμμα 6.2.1.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στο Κεφαλοτύρι

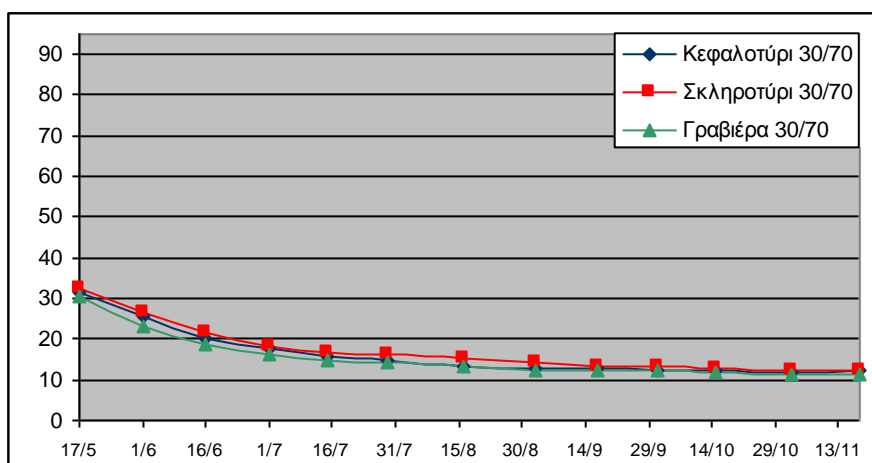


Διάγραμμα 6.2.1.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στο Σκληροτύρι

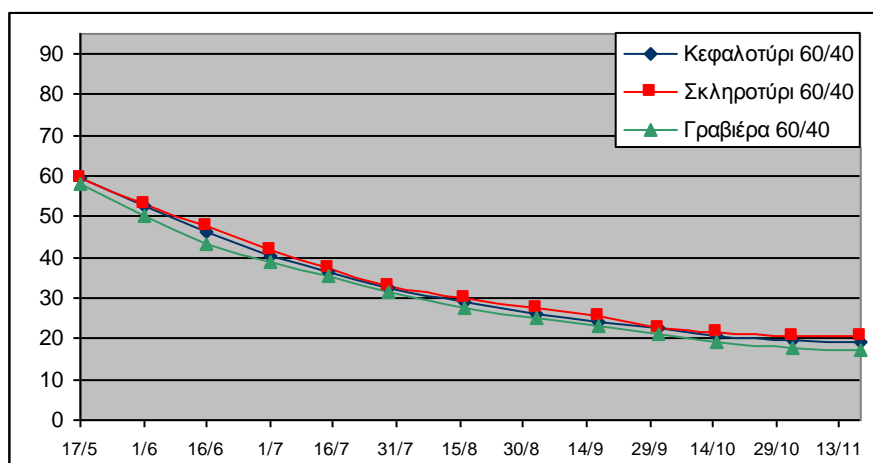


Διάγραμμα 6.2.1.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στη Γραβιέρα

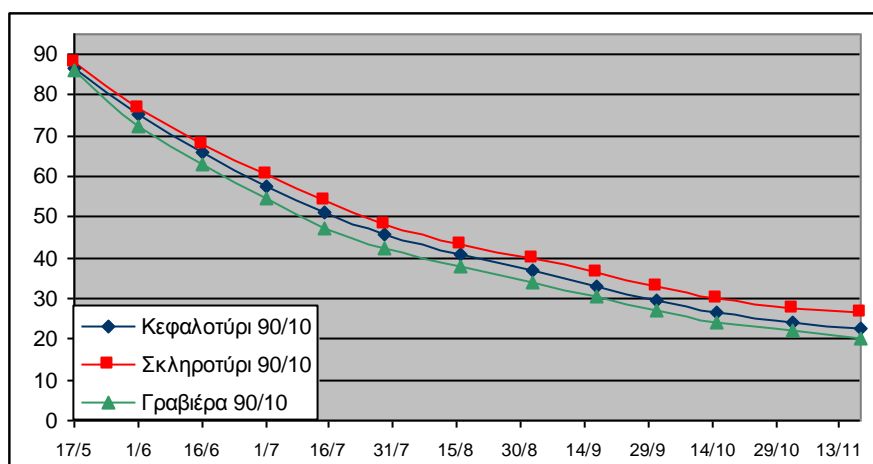
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> στα τρία διαφορετικά τυριά σε συσκευασίες ίδιου μίγματος αερίων.



Διάγραμμα 6.2.1.4: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 30/70



Διάγραμμα 6.2.1.5: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 60/40



Διάγραμμα 6.2.1.6: Εξέλιξη συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στη συσκευασία αερίων 90/10

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> μειώνεται σε όλα τα δείγματα. Αυτό συμβαίνει, όπως εξηγήθηκε, λόγω της διάλυσής του στο τυρί. Η μείωση είναι εντονότερη στα δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση CO<sub>2</sub> (90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>), όπως θα ήταν άλλωστε αναμενόμενο.

Επίσης και στις τρεις συγκεντρώσεις αερίων παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μείωση στο τυρί Γραβιέρα, ακολουθούμενη από το Κεφαλοτύρι και το Σκληροτύρι. Τα δύο τελευταία δεν είχαν αξιόλογες διαφορές στις συγκεντρώσεις αερίων 60%CO<sub>2</sub>/40%N<sub>2</sub> και 30%CO<sub>2</sub>/70%N<sub>2</sub>. Οι διαφορές αυτές μεταξύ των τυριών, πιθανά οφείλονται στην δομή και υφή του τυριού. Η Γραβιέρα, λόγω της υψηλότερης αναθέρμανσης, αλλά και

ολόκληρης της διαδικασίας παραγωγής της, έχει σαφώς πιο συμπαγή και εύπλαστη πάστα, συγκρινόμενη με το Κεφαλοτύρι και το Σκληροτύρι, έχοντας παράλληλα μεγαλύτερη δυνατότητα απορρόφησης του CO<sub>2</sub>.

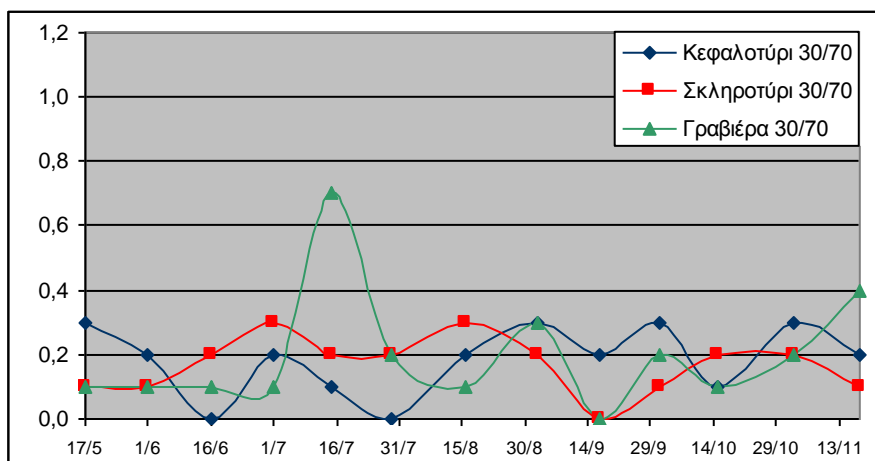
Σε αντίθεση με τα παραπάνω αποτελέσματα, σε μελέτη συσκευασίας τριμμένης Mozzarella σε διάφορες συγκεντρώσεις αερίων τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Eliot et al, 1998), η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> αυξήθηκε στις συσκευασίες με αρχική συγκέντρωση <50%. Η αύξηση αποδόθηκε σε παραγωγή CO<sub>2</sub> στο εσωτερικό της συσκευασίας (είτε από ετεροζυμωτικούς λακτοβακίλλους, είτε από ζύμες). Βέβαια στην ίδια μελέτη η συγκέντρωση του O<sub>2</sub> του δείγματος που συσκευάστηκε σε ατμοσφαιρικό αέρα, μειώθηκε από το 21% σε επίπεδα χαμηλότερα του 1%, σε διάστημα μικρότερο των 4 εβδομάδων. Η μείωση των επιπέδων του O<sub>2</sub>, καταδεικνύει είτε συσκευασία ανώριμου τυριού, είτε δραστηριότητα μικροοργανισμών άλλων πέρα αυτών της εναρκτήριας καλλιέργειας. Η διαφοροποίηση με τα τυριά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, ήταν η ωρίμανσή τους για περισσότερο από τρεις μήνες πριν την τελική τους συσκευασία σε MAP.

Οι Pintado και συν (2000) παρατήρησαν αύξηση της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> σε τυρί τυρογάλακτος (Requeijao), που είχε συσκευαστεί σε 100%N<sub>2</sub>. Η αύξηση αποδόθηκε στην μικροβιακή ανάπτυξη. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι επρόκειτο για ένα τυρί με pH περίπου στο 6, υγρασία κοντά στο 70% και χωρίς οξυγαλακτική μικροχλωρίδα. (Pintado et al, 2000)

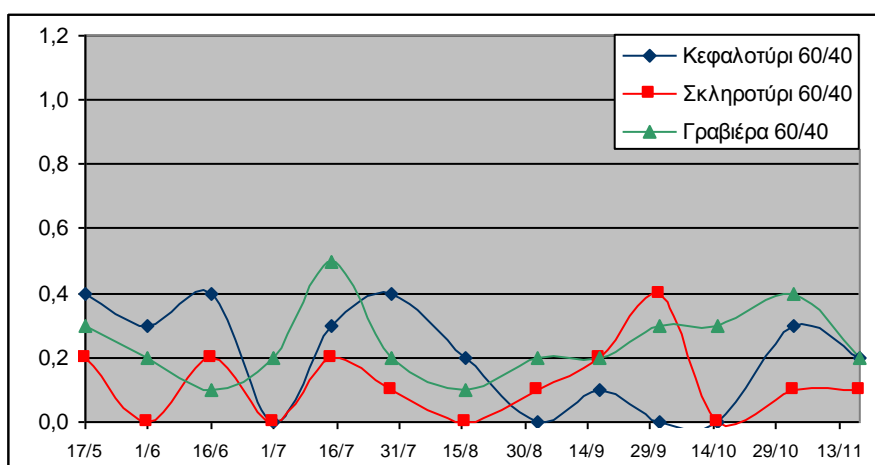
### **6.2.2 Μετρήσεις οξυγόνου**

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.2.1 του παραρτήματος.

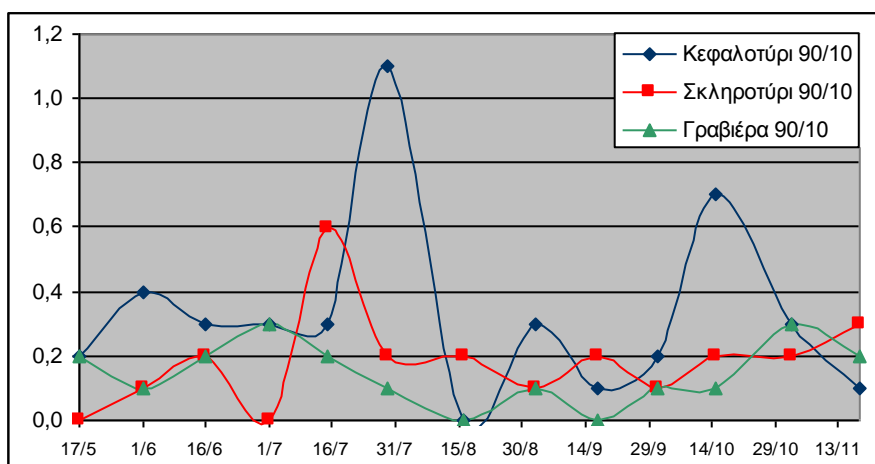
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του O<sub>2</sub> στα τρία διαφορετικά τυριά σε συσκευασίες ίδιου μίγματος αερίων.



Διάγραμμα 6.2.2.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $O_2$  στη συσκευασία αερίων 30/70



Διάγραμμα 6.2.2.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $O_2$  στη συσκευασία αερίων 60/40



Διάγραμμα 6.2.2.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $O_2$  στη συσκευασία αερίων 90/10

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα, αλλά και από τον πίνακα 6.2.2.1 του παραρτήματος, το οξυγόνο δεν ακολουθεί κάποια συγκεκριμένη τάση (αυξητική ή πτωτική). Η συγκέντρωσή του παρέμεινε καθόλη την διάρκεια του πειράματος σε

επίπεδα χαμηλότερα του 1%, κάτι το οποίο ήταν ένας από τους βασικούς μας στόχους. Αυτός ήταν άλλωστε και ο λόγος, για τον οποίο χρησιμοποιήθηκαν πλαστικά υλικά υψηλού φραγμού, με βασικότερο το EVOH.

Από την άλλη μεριά, η ακρίβεια του οργάνου σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις  $O_2$ , δεν μας επιτρέπει να εξάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για την τάση του  $O_2$  – αν υπάρχει, έστω και μικρή. Όπως όμως προαναφέρθηκε, ο στόχος στις συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας τυριών είναι η επίτευξη και διατήρηση όσο το δυνατόν χαμηλότερης συγκέντρωσης οξυγόνου.

Το παραπάνω ενισχύεται από πολλές μελέτες, όπου χρησιμοποιήθηκαν μικρές συγκεντρώσεις  $O_2$  σε MAP, όπως η μελέτη (Arvanitoyannis et al, 2011), που έγινε σε Γραβιέρα συσκευασμένη σε τρεις διαφορετικές MAP (MAP1: 40% $CO_2$  / 55% $N_2$  / 5% $O_2$ , MAP2: 60% $CO_2$  / 40% $N_2$  and MAP3: 50% $CO_2$  / 50% $N_2$ ), ενώ τα control δείγματα συσκευάστηκαν σε αέρα. Τα δείγματα που συσκευάστηκαν στη MAP2 και MAP3 είχαν τους υψηλότερους μικροβιακούς πληθυσμούς, ενώ η MAP1 και ο αέρας στα control δείγματα, είχαν πολύ αρνητική επίδραση στην οργανοληπτική ποιότητα. Παρόμοια αποτελέσματα έδειξε άλλη μελέτη (Arvanitoyannis et al, 2011) σε Ανθότυρο.

Όπως αναφέρουν οι Oyugi και συν (2007), η MAP από μόνη της δεν μπορεί σε όλες τις περιπτώσεις να πετύχει την πρόληψη της ανάπτυξης μυκήτων στο τυρί, εξαιτίας του υπολειπόμενου οξυγόνου (έστω και σε χαμηλά επίπεδα), που μπορεί να απομείνει στην συσκευασία, καθώς και της αντοχής ορισμένων μυκήτων σε χαμηλές συγκεντρώσεις  $O_2$  και υψηλές συγκεντρώσεις  $CO_2$ . Επίπεδα  $O_2$  στο 0,5%, ή χαμηλότερα, απαιτούνται για την πρόληψη ανάπτυξης πολλών μυκήτων, όπως ο *Penicillium commune* και ο *Penicillium roqueforti*, οι οποίοι απαντώνται συχνά σε τυρί Cheddar. (Oyugi et al, 2007)

Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι ο κρίσιμος παράγοντας για την διατήρηση του χρόνου ζωής είναι το  $O_2$ , που παραμένει μέσα στην συσκευασία καθόλη την διάρκεια ζωής.

Η ανάγκη για μηδαμινές συγκεντρώσεις  $O_2$ , οδήγησε στην εξέλιξη ουσιών, οι οποίες αντιδρούν με αυτό και το απομακρύνουν από το περιβάλλον, στο οποίο τοποθετούνται. Τα υλικά αυτά, γνωστά ως  $O_2$ -scavenger (απορροφητές  $O_2$ ), μπορούν να διαλυθούν και



να διανεμηθούν σε ένα πλαστικό συσκευασίας ή το πλαστικό να είναι φτιαγμένο από ένα πολυμερές απορροφητή. (Oyugi et al, 2007)

Υλικά απορρόφησης οξυγόνου έχουν με επιτυχία χρησιμοποιηθεί και σε άλλα (πέρα των γαλακτοκομικών), όπως σε προϊόντα αρτοποιείας, διατηρώντας τα επίπεδα  $O_2$  κάτω από το 0,05%, αφήνοντας έτσι το προϊόν ανεπηρέαστο από μούχλα για πάνω από 60 ημέρες, όταν η ανάπτυξη στον αέρα είχε συμβεί στις 5-6 ημέρες και σε MAP στις 9-18 ημέρες. (Smith et al, 1996)

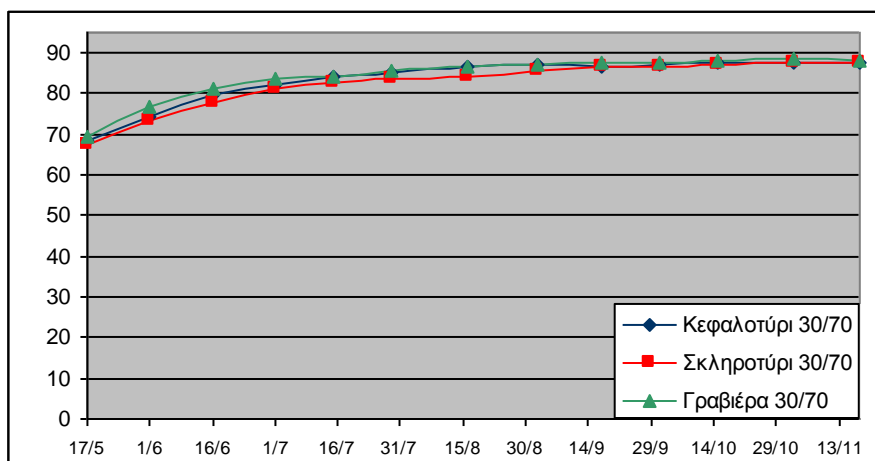
Η χρήση απορροφητών οξυγόνου δεν είναι μια καινούργια ιδέα. Υπάρχουν αναφορές για απομάκρυνση του οξυγόνου μέσα στις συσκευασίες, από το 1920. Δύο προσεγγίσεις για την ανάπτυξη συστημάτων απομάκρυνσης οξυγόνου ( $O_2$ -scavenging) έχουν ελεγχθεί. Η πιο εμπορικά επιτυχημένη είναι η χρήση σακιδίου, περικλειόμενου στην συσκευασία. Το δεύτερο και πιο συναρπαστικό πεδίο είναι η εξέλιξη μεμβρανών  $O_2$ -scavenging. Το κόστος όμως κάνει απίθανη την εμπορική εφαρμογή. (Church, 1994)

### **6.2.3 Συγκέντρωση αζώτου**

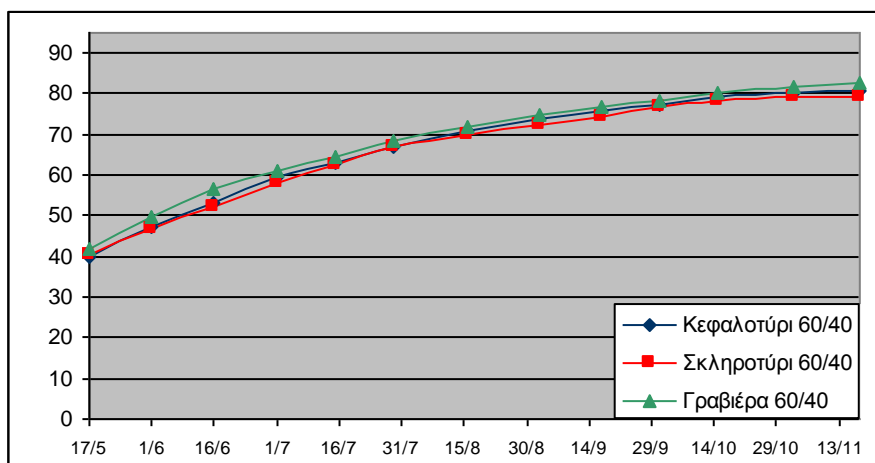
Όπως αναφέρθηκε ο αναλυτής OXYBABY V, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε, δεν είχε την δυνατότητα μέτρησης του  $N_2$ , και αυτό προέκυψε υπολογιστικά, αφαιρώντας από το σύνολο του αέρα στον περιέκτη (100%) τις συγκεντρώσεις των άλλων δύο αερίων ( $CO_2$  και  $O_2$ ).

Ο πίνακας με τα αποτελέσματα των υπολογισμών που δείχνουν την εξέλιξη του  $N_2$  στα μίγματα αερίων, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.3.1 του παραρτήματος

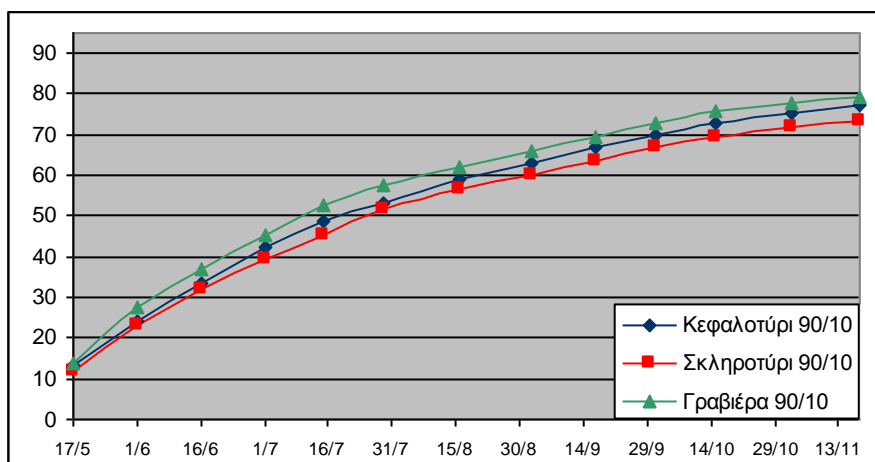
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζεται η εξέλιξη της συγκέντρωσης του  $N_2$  στα τρία διαφορετικά τυριά σε συσκευασίες ίδιου μίγματος αερίων.



Διάγραμμα 6.2.3.1: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $N_2$  στη συσκευασία αερίων 30/70



Διάγραμμα 6.2.3.2: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $N_2$  στη συσκευασία αερίων 60/40



Διάγραμμα 6.2.3.3: Εξέλιξη συγκέντρωσης  $N_2$  στη συσκευασία αερίων 90/10

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω διαγράμματα και από τον πίνακα 6.2.3.1. η συγκέντρωση του αζώτου ακολουθεί την αντίστροφη πορεία από αυτή του  $CO_2$ . Το

άζωτο είναι αδρανές αέριο και η μόνη του χρησιμότητα είναι η πλήρωση της συσκευασίας για την αποφυγή κατάρρευσης της.

### 6.3 Μικροβιολογικές αναλύσεις

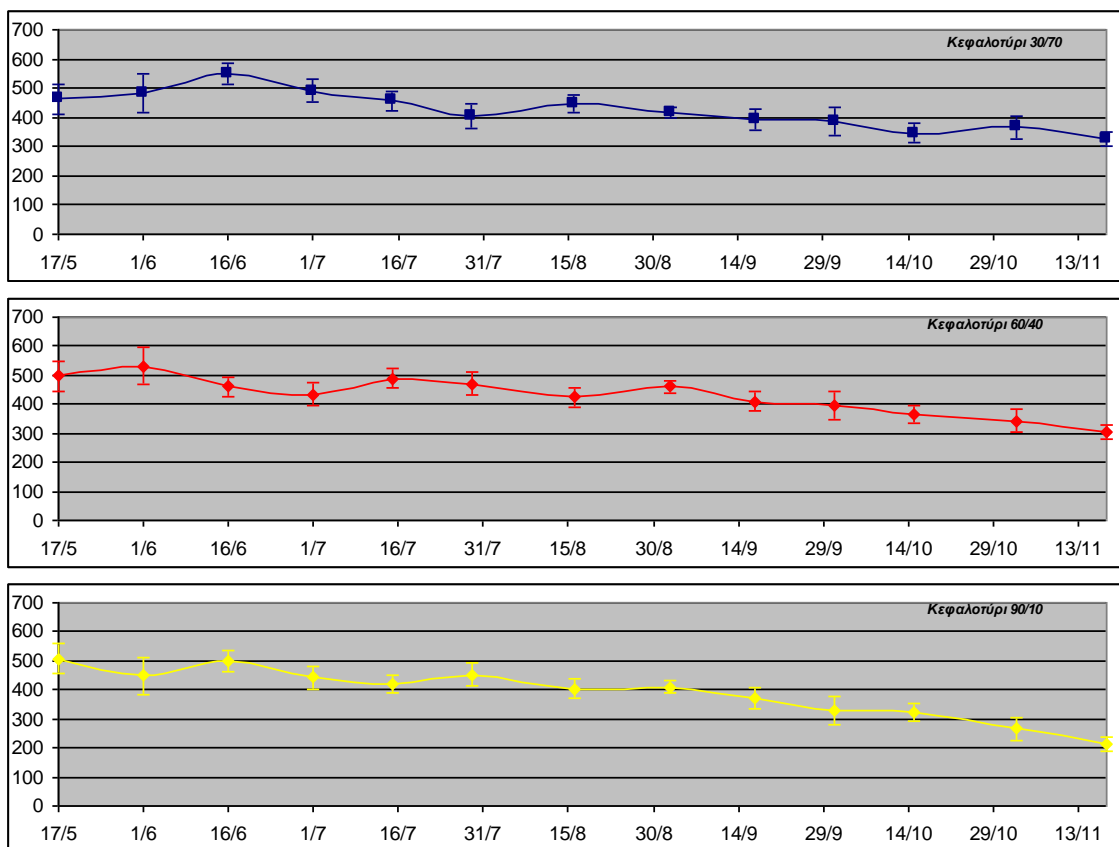
Μετά την εμβάπτιση των δειγμάτων τυριού σε διάλυμα με συγκέντρωση μύκητα 130cfu/ml, τα δείγματα συσκευάστηκαν και ξεκίνησε η πειραματική διαδικασία. Κατά τις προγραμματισμένες δειγματοληψίες εκτός από τις αναλύσεις της συγκέντρωσης των αερίων, πραγματοποιούνταν και μικροβιολογική εξέταση με σκοπό τον υπολογισμό του πληθυσμού του μύκητα, έτσι ώστε να παρακολουθείται η εξέλιξή του σε κάθε τυρί και κάθε ατμόσφαιρα ξεχωριστά. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (μέσος όρος τριών δειγμάτων), φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

| Average            | 17/5 | 1/6 | 16/6 | 1/7 | 15/7 | 29/7 | 16/8 | 2/9 | 17/9 | 1/10 | 15/10 | 2/11 | 18/11 |
|--------------------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|------|-------|------|-------|
| Κεφαλοτύρι 30/70   | 463  | 483 | 550  | 490 | 457  | 403  | 447  | 417 | 393  | 387  | 347   | 367  | 327   |
| Σκληροτύρι 30/70   | 560  | 420 | 473  | 580 | 443  | 430  | 410  | 437 | 447  | 397  | 380   | 340  | 320   |
| Γραβιέρα 30/70     | 497  | 467 | 510  | 413 | 463  | 450  | 400  | 423 | 423  | 363  | 377   | 307  | 240   |
| Κεφαλοτύρι 60/40   | 497  | 530 | 460  | 433 | 490  | 470  | 423  | 460 | 410  | 397  | 363   | 343  | 303   |
| Σκληροτύρι 60/40   | 523  | 507 | 443  | 470 | 457  | 423  | 447  | 477 | 430  | 370  | 387   | 300  | 267   |
| Γραβιέρα 60/40     | 483  | 447 | 557  | 510 | 440  | 410  | 350  | 387 | 423  | 393  | 337   | 290  | 240   |
| Κεφαλοτύρι 90/10   | 507  | 450 | 500  | 443 | 420  | 453  | 403  | 410 | 370  | 330  | 323   | 267  | 213   |
| Σκληροτύρι 90/10   | 527  | 433 | 463  | 500 | 437  | 433  | 383  | 397 | 407  | 367  | 327   | 287  | 267   |
| Γραβιέρα 90/10     | 440  | 493 | 470  | 423 | 457  | 387  | 447  | 383 | 347  | 300  | 263   | 233  | 163   |
| Κεφαλοτύρι Control | 523  |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |
| Σκληροτύρι Control | 463  |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |
| Γραβιέρα Control   | 543  |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |

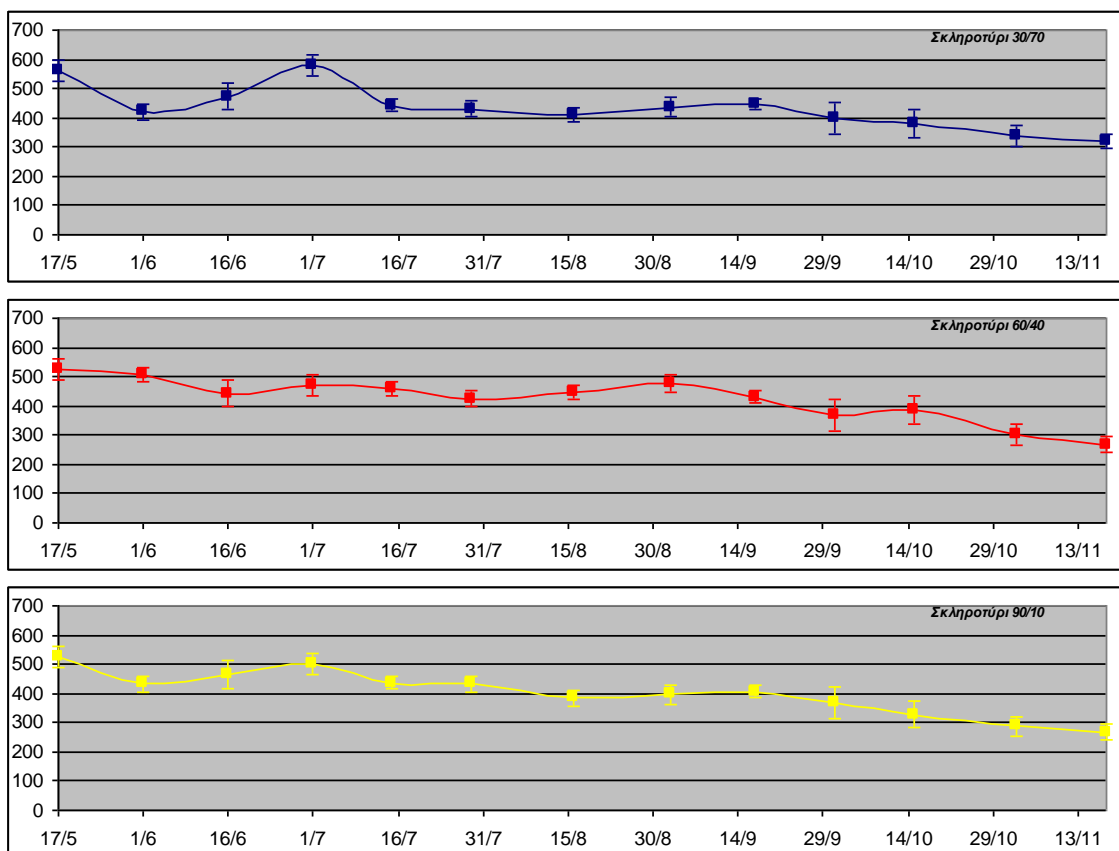
Πίνακας 6.3.1. Μέσος όρος μετρήσεων του αριθμού των μυκήτων

| Standard Deviation | 17/5 | 1/6 | 16/6 | 1/7 | 15/7 | 29/7 | 16/8 | 2/9 | 17/9 | 1/10 | 15/10 | 2/11 | 18/11 |
|--------------------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|------|------|-------|------|-------|
| Κεφαλοτύρι 30/70   | 51   | 64  | 36   | 40  | 32   | 40   | 32   | 21  | 35   | 47   | 31    | 40   | 25    |
| Σκληροτύρι 30/70   | 36   | 26  | 47   | 36  | 23   | 26   | 26   | 32  | 21   | 55   | 46    | 36   | 26    |
| Γραβιέρα 30/70     | 40   | 29  | 62   | 29  | 25   | 26   | 36   | 25  | 47   | 38   | 67    | 55   | 30    |
| Κεφαλοτύρι 60/40   | 42   | 36  | 46   | 32  | 36   | 36   | 23   | 26  | 36   | 38   | 38    | 23   | 31    |
| Σκληροτύρι 60/40   | 55   | 57  | 32   | 26  | 21   | 15   | 38   | 38  | 44   | 26   | 42    | 44   | 38    |
| Γραβιέρα 60/40     | 38   | 38  | 31   | 26  | 26   | 36   | 36   | 29  | 38   | 35   | 42    | 44   | 26    |
| Κεφαλοτύρι 90/10   | 64   | 36  | 26   | 21  | 17   | 21   | 23   | 46  | 53   | 26   | 40    | 31   | 40    |
| Σκληροτύρι 90/10   | 25   | 15  | 21   | 44  | 15   | 50   | 32   | 40  | 38   | 25   | 35    | 55   | 40    |
| Γραβιέρα 90/10     | 30   | 29  | 26   | 21  | 31   | 23   | 31   | 67  | 38   | 26   | 38    | 32   | 42    |
| Κεφαλοτύρι Control | 12   |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |
| Σκληροτύρι Control | 31   |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |
| Γραβιέρα Control   | 31   |     |      |     |      |      |      |     |      |      |       |      |       |

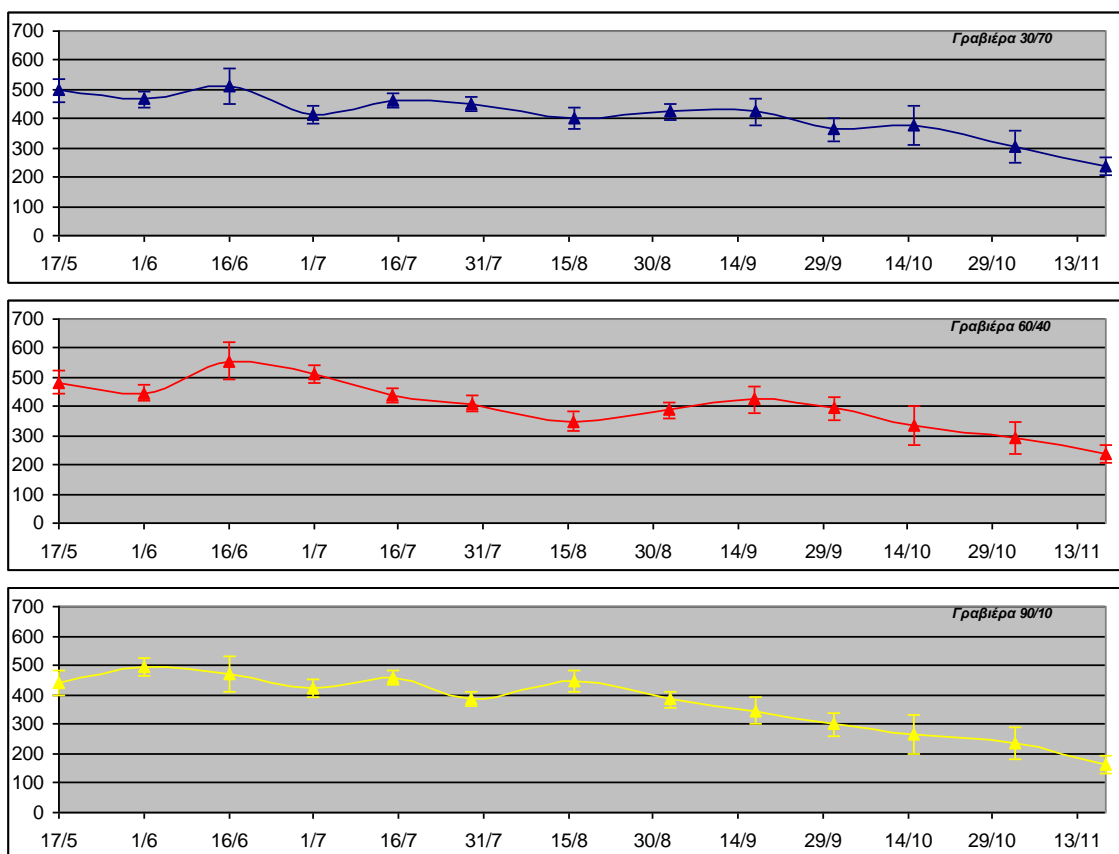
Πίνακας 6.3.2. Τυπικές αποκλίσεις των μετρήσεων



Διάγραμμα 6.3.1: Εξέλιξη πληθυσμού του μύκητα στο Κεφαλοτύρι

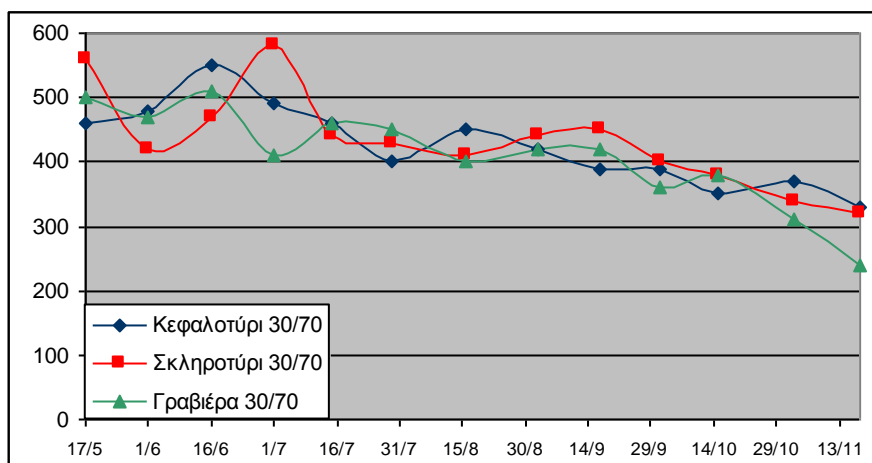


Διάγραμμα 6.3.2: Εξέλιξη πληθυσμού του μύκητα στο Σκληροτύρι

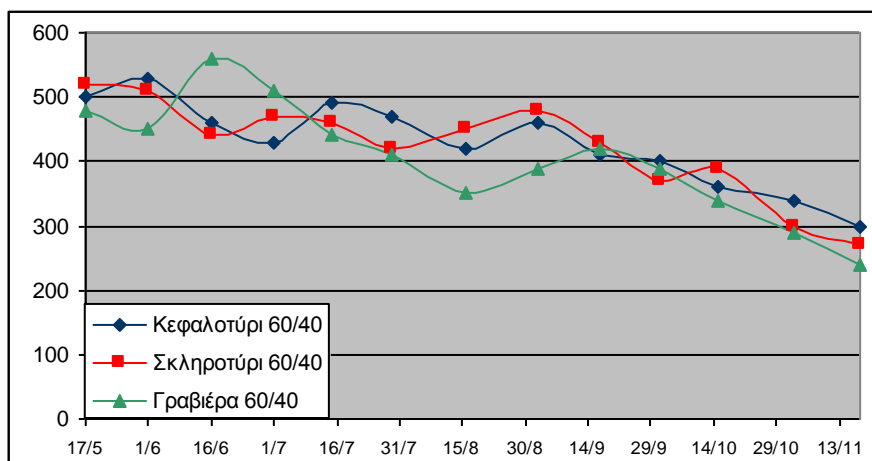


Διάγραμμα 6.3.3: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη Γραβιέρα

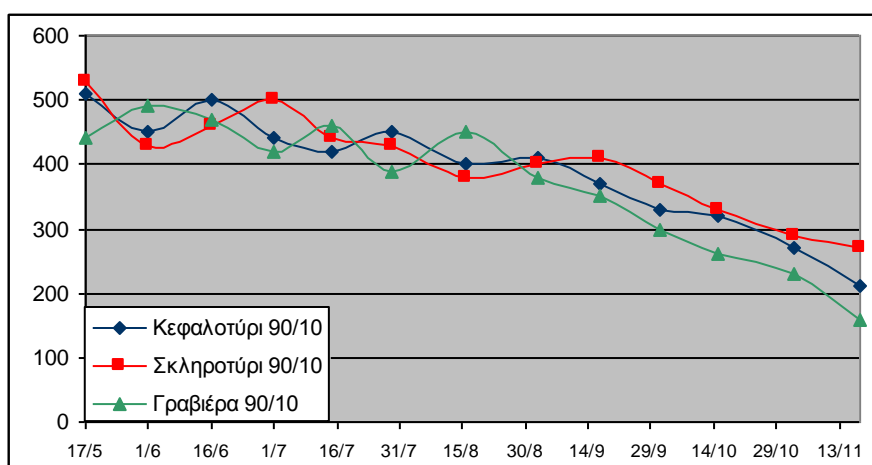
Συγκριτικά η εξέλιξη του πληθυσμού του μύκητα μεταξύ των τριών διαφορετικών τυριών σε κάθε ατμόσφαιρα ξεχωριστά φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.



Διάγραμμα 6.3.4: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 30/70



Διάγραμμα 6.3.5: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 60/40



Διάγραμμα 6.3.6: Εξέλιξη πληθυσμού μύκητα στη συγκέντρωση αερίων 90/10

Η ανάπτυξη του μύκητα στα control δείγματα και των τριών τυριών ήταν ραγδαία. Έτσι μέσα στο διάστημα των δύο πρώτων εβδομάδων, ο μύκητας είχε καλύψει την επιφάνεια του τυριού με ένα πράσινο μυκήλιο, οπότε τα τυριά με βάση τον Κανονισμό (ΕΚ) 178/2002 χαρακτηρίστηκαν ως μη ασφαλή και ακατάλληλα για ανθρώπινη κατανάλωση.

Από τα παραπάνω διαγράμματα, καθώς και από τα αποτελέσματα των αναλύσεων, όπως αυτά παρουσιάζονται στον πίνακα 6.3.1 του παραρτήματος, φαίνεται ότι ο αριθμός των μυκήτων μειώνεται σταδιακά. Η μείωση είναι πιο αργή κατά τους 3-4 πρώτους μήνες του πειράματος, ενώ προς το τέλος γίνεται πιο έντονη.

Επίσης φαίνεται ότι η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> και το είδος του τυριού επηρεάζουν τον ρυθμό μείωσης του πληθυσμού των μυκήτων. Έτσι, οι μεγαλύτερες μειώσεις

καταγράφηκαν στα τυριά με υψηλότερες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> (90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>) και στην Γραβιέρα περισσότερο από τα υπόλοιπα τυριά. Τα παραπάνω αποτελέσματα εξηγούνται απόλυτα από την μικροβιοστατική δράση του CO<sub>2</sub> και από την μεγαλύτερη απορρόφησή του από το τυρί Γραβιέρα, λόγω της δομής του. Τα αποτελέσματα ενισχύονται και έχουν άμεση συσχέτιση με τις μετρήσεις των αερίων στις συσκευασίες, όπου η συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> εμφανίστηκε χαμηλότερη στην Γραβιέρα, λόγω απορρόφησης.

Από την άλλη μεριά, θα πρέπει να αναφερθεί ότι με βάση τα αποτελέσματα, ούτε η διαφορά στην αλατοπεριεκτικότητα, ούτε το είδος του γάλακτος φάνηκε να έχουν οποιαδήποτε επίδραση στον αριθμό των μυκήτων. Η αναμενόμενη επίδραση της συγκέντρωσης του αλατιού στον αριθμό των μυκήτων (αν υπήρχε τέτοιου είδους επίδραση), θα είχε ως αποτέλεσμα την μικρότερη ανάπτυξη του μύκητα στα τυριά με υψηλότερες συγκεντρώσεις αλατιού (Κεφαλοτύρι και Σκληροτύρι) και μεγαλύτερη ανάπτυξη στη Γραβιέρα. Κάτι τέτοιο όμως δεν παρατηρήθηκε.

Παρόμοια με τα παραπάνω αποτελέσματα καταγράφηκαν σε μελέτη μυζήθρας «καλαθάκι», όπου φάνηκε ότι οι ζύμες και οι μύκητες των τυριών που ήταν συσκευασμένα σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και υπό κενό παρέμειναν κάτω από το όριο ανίχνευσης (1 log cfu/g) μέχρι την ημέρα 13 της αποθήκευσης, ενώ τα δείγματα συσκευασμένα σε αέρα (control), άγγιζαν περίπου το 4 log cfu/g. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα δείγματα που ήταν συσκευασμένα σε 40% CO<sub>2</sub> / 60%N<sub>2</sub> και 60%CO<sub>2</sub> / 40%N<sub>2</sub>, ο αριθμός των ζυμών και μυκήτων παρέμεινε κάτω από το όριο ανίχνευσης ακόμη και μετά από 35 ημέρες αποθήκευσης, όταν οι αντίστοιχοι αριθμοί των δειγμάτων συσκευασμένων σε αέρα ήταν περίπου 6,2 log cfu/g. Συμπερασματικά, είναι ολοφάνερο ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> είναι πολύ αποτελεσματικές στην αναστολή της ανάπτυξης ζυμών και μυκήτων. (Dermiki et al, 2008)

Σε μελέτη αποθήκευσης τριμμένης Γραβιέρας για 10 εβδομάδες στους 4°C, σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (100% N<sub>2</sub>) ο αριθμός των ζυμών και μυκήτων παρέμεινε σταθερός (~log2) καθόλη την διάρκεια της αποθήκευσης (Mexis et al, 2010), κάτι που ενισχύει την άποψη ότι η μείωση του αριθμού των μυκήτων στην παρούσα μελέτη οφείλεται στο CO<sub>2</sub>.



Επίσης σε μελέτη για την επίδραση τροποποιημένης ατμόσφαιρας με διαφορετικά ποσοστά CO<sub>2</sub> (20% και 40%) και O<sub>2</sub> (1% και 5%) στην ανάπτυξη διαφόρων μυκήτων, φάνηκε ότι η ανάπτυξη των *P.commune*, *M.plumbeus* και *P.roqueforti* δεν άλλαξε από την αύξηση του CO<sub>2</sub> από το 20% στο 40%, παρουσία 5% O<sub>2</sub>. Η διάμετρος των αποικιών άλλων μυκήτων, όπως ο *A.flavus* και οι *B.fulva* και *B.nivea*, ήταν μικρότερη στην επώαση με 40% CO<sub>2</sub>. Η μείωση του O<sub>2</sub> από το 5% στο 1% σε ατμόσφαιρα 40% CO<sub>2</sub>, προκάλεσε μικρή ή καμιά αλλαγή στην διάμετρο της αποικίας του *F.oxysporum* και *P.roqueforti*, ενώ όλα τα άλλα είδη έδειξαν μείωση πάνω από 50%. (Taniwaki et al, 2001).

Οι Oyugi και συν. (2007), αναφέρανε την αναστολή ανάπτυξης των μυκήτων σε τυρί Cheddar συσκευασμένο σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα (στα δείγματα με CO<sub>2</sub>), ενώ τα δείγματα που συσκευάστηκαν σε ατμοσφαιρικό αέρα ήταν αυτά στα οποία καταγράφηκαν οι υψηλότεροι αριθμοί μυκήτων. Οι μελετητές εξηγούν ότι αυτό συνέβη λόγω της απουσίας του CO<sub>2</sub>, που αναστέλλει τους μύκητες, καθώς οι τελευταίοι είναι ευαίσθητοι στην δράση του.

Αξίζει σε αυτό το σημείο να αναφερθεί μια μελέτη συσκευασίας σε MAP τριμμένου Cheddar (Colchin et al, 2001), όπου δεν υπήρχαν ορατά σημάδια ανάπτυξης μυκήτων, οι διαφοροποιήσεις στο προφίλ των πτητικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα οι υψηλές συγκεντρώσεις μεθυλ-κετονών έδειξαν ότι το τυρί που ήταν συσκευασμένο σε 100% N<sub>2</sub>, ήταν επιρρεπές στην ανάπτυξη του μύκητα. Αυτό δεν συνέβη στην συσκευασία σε 100% CO<sub>2</sub>, η οποία όμως είχε αρνητική επίδραση στο χρώμα του τυριού σε συνδυασμό με φθορίζων φωτισμό.

Αντίστοιχη με την επίδραση του CO<sub>2</sub> στους μύκητες, είναι και η επίδραση στις ζύμες. Αυτό επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα μελέτης τριμμένης Mozzarella σε διάφορες συγκεντρώσεις αερίων τροποποιημένης ατμόσφαιρας (Eliot et al, 1998), όπου ο αριθμός των ζυμών κινήθηκε πτωτικά. Η μείωση ήταν μεγαλύτερη στις συσκευασίες με τα μεγαλύτερα ποσοστά CO<sub>2</sub>. Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα και για τους σταφυλόκοκκους.

## 6.4 Οργανοληπτικός έλεγχος

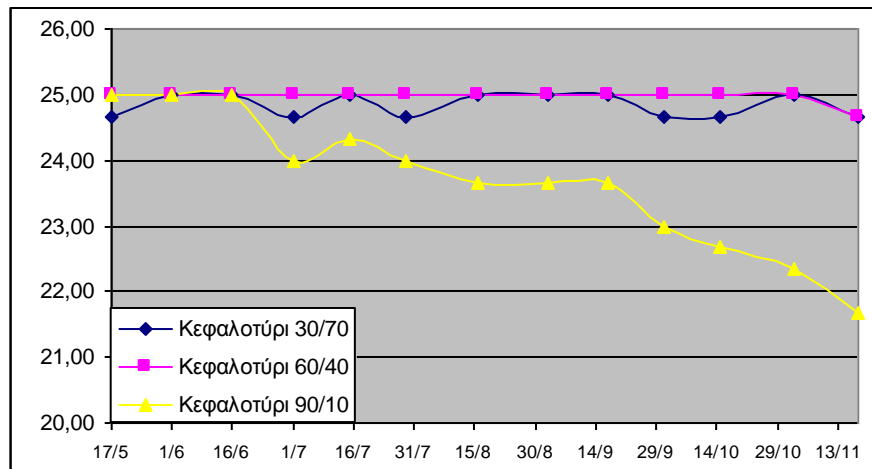
Σε κάθε δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε και οργανοληπτικός έλεγχος από τρεις εκπαιδευμένους δοκιμαστές. Η βαθμολογία τους παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα, ως μέσος όρος της βαθμολογίας των τριών κριτών, όπου το άριστο της βαθμολογίας είναι το 25 [5 μονάδες X 5 χαρακτηριστικά (εξωτερική, εσωτερική εμφάνιση, υφή, οσμή, γεύση)].

Πίνακας 6.4.1: Βαθμολογία οργανοληπτικής εξέτασης των τυριών

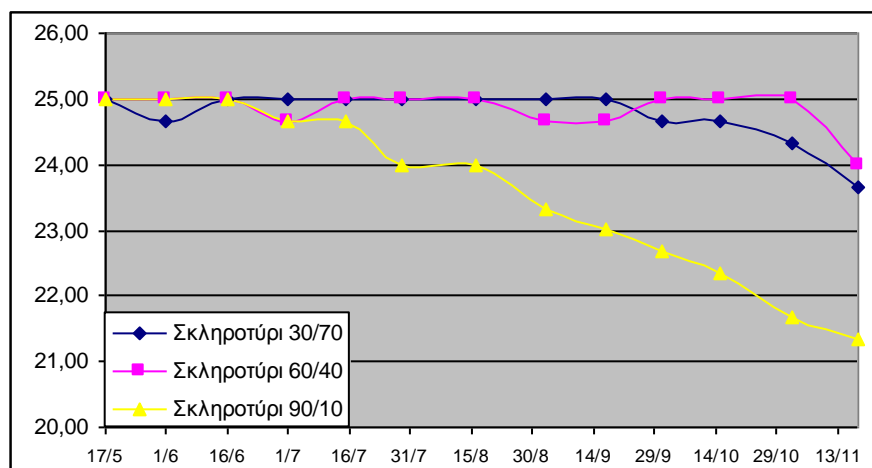
| Συνολικά           | 17-Μαϊ | 1-Ιουν | 16-Ιουν | 1-Ιουλ | 15-Ιουλ | 29-Ιουλ | 16-Αυγ | 2-Σεπ | 17-Σεπ | 1-Οκτ | 15-Οκτ | 2-Νοε | 18-Νοε |
|--------------------|--------|--------|---------|--------|---------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|
| Κεφαλοτύρι 30/70   | 24,67  | 25,00  | 25,00   | 24,67  | 25,00   | 24,67   | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 24,67 | 24,67  | 25,00 | 24,67  |
| Σκληροτύρι 30/70   | 25,00  | 24,67  | 25,00   | 25,00  | 25,00   | 25,00   | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 24,67 | 24,67  | 24,33 | 23,67  |
| Γραβιέρα 30/70     | 25,00  | 25,00  | 25,00   | 25,00  | 24,67   | 24,67   | 24,67  | 25,00 | 25,00  | 25,00 | 24,33  | 25,00 | 24,00  |
| Κεφαλοτύρι 60/40   | 25,00  | 25,00  | 25,00   | 25,00  | 25,00   | 25,00   | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 25,00 | 24,67  |
| Σκληροτύρι 60/40   | 25,00  | 25,00  | 25,00   | 24,67  | 25,00   | 25,00   | 25,00  | 24,67 | 24,67  | 25,00 | 25,00  | 25,00 | 24,00  |
| Γραβιέρα 60/40     | 25,00  | 25,00  | 24,67   | 25,00  | 25,00   | 25,00   | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 25,00 | 25,00  | 24,67 | 24,67  |
| Κεφαλοτύρι 90/10   | 25,00  | 25,00  | 25,00   | 24,00  | 24,33   | 24,00   | 23,67  | 23,67 | 23,67  | 23,00 | 22,67  | 22,33 | 21,67  |
| Σκληροτύρι 90/10   | 25,00  | 25,00  | 25,00   | 24,67  | 24,67   | 24,00   | 24,00  | 23,33 | 23,00  | 22,67 | 22,33  | 21,67 | 21,33  |
| Γραβιέρα 90/10     | 25,00  | 25,00  | 24,00   | 23,67  | 24,00   | 22,67   | 23,33  | 23,00 | 23,33  | 23,33 | 22,33  | 22,00 | 21,00  |
| Κεφαλοτύρι Control | 25,00  |        |         |        |         |         |        |       |        |       |        |       |        |
| Σκληροτύρι Control | 25,00  |        |         |        |         |         |        |       |        |       |        |       |        |
| Γραβιέρα Control   | 25,00  |        |         |        |         |         |        |       |        |       |        |       |        |

Στον έλεγχο που πραγματοποιήθηκε στη 1/6 (και για όλους τους επόμενους ελέγχους), τα control δείγματα δεν δοκιμάστηκαν, διότι η επιφάνειά τους είχε ήδη καλυφθεί από μούχλα. Ο ακριβής χρόνος εμφάνισης της ευρωτίασης δεν μπορεί να προσδιοριστεί, εφόσον τα δείγματα δεν ελέγχονταν καθημερινά.

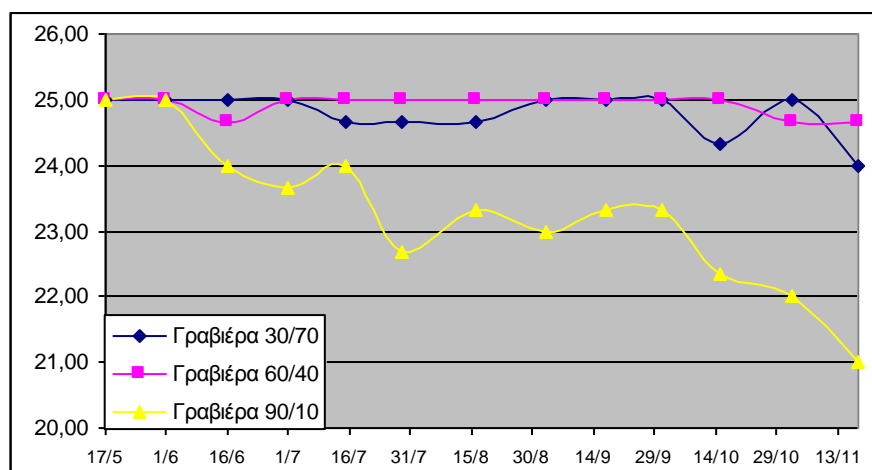
Διαγραμματικά η εξέλιξη των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών των τυριών κατά τη διάρκεια του πειράματος παρουσιάζεται στα παρακάτω σχήματα.



Διάγραμμα 6.4.1: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στο Κεφαλοτύρι



Διάγραμμα 6.4.2: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στο Σκληροτύρι



Διάγραμμα 6.4.3: Εξέλιξη οργανοληπτικών χαρακτηριστικών στη Γραβιέρα

Όλα τα δείγματα, πλην αυτών που είχαν συσκευαστεί σε ατμοσφαιρικό αέρα (controls), ήταν αποδεκτά από οργανοληπτικής άποψης, μέχρι το τέλος της διάρκειας ζωής. Τα δείγματα ελέγχου καλύφθηκαν από μούχλα πριν καν συμπληρωθούν οι δύο πρώτες εβδομάδες μετά την συσκευασία τους.

Τα χαμηλότερα οργανοληπτικά σκορ έλαβαν τα δείγματα που ήταν συσκευασμένα στο μίγμα αερίων 90%CO<sub>2</sub>/10%O<sub>2</sub>. Τα αρνητικά σχόλια των αξιολογητών, τα οποία δικαιολόγησαν τις χαμηλότερες βαθμολογίες, αφορούσαν κατά σειρά σημαντικότητας την συρρίκνωση - κατάρρευση της συσκευασίας, τον σχηματισμό σταγονιδίων λίπους και υγρασίας στην επιφάνεια των τυριών και τέλος κάποια λευκά στίγματα.

Τα πρώτα σχόλια για ελαφρά συρρίκνωση της συσκευασίας καταγράφηκαν 1,5 μήνα μετά την συσκευασία, ενώ η πλήρης συρρίκνωση (εμφάνιση Vacuum) μετά τον 4<sup>ο</sup> μήνα. Η συρρίκνωση και κατάρρευση της συσκευασίας οφείλεται στην διάλυση του CO<sub>2</sub> στο τυρί και στην επακόλουθη μείωση του υπερκείμενου όγκου. Ήταν επομένως αναμενόμενο να λάβει χώρα το συγκεκριμένο φαινόμενο σε εντονότερο βαθμό στην συσκευασία 90%CO<sub>2</sub>/10%O<sub>2</sub>. (εικόνα 6.4.1 του παραρτήματος)

Η δημιουργία σταγονιδίων στην επιφάνεια των τυριών έχει αναφερθεί και σε άλλες παρόμοιες μελέτες, όπως και τα λευκά στίγματα, τα οποία είναι κρύσταλλοι γαλακτικού ασβεστίου. Και μπορεί κατ' ουσία να μην επηρεάζουν την γεύση του τυριού, δημιουργούν παρόλα αυτά αρνητική προδιάθεση στον τελικό καταναλωτή, όπως φαίνεται και στην εικόνα 6.4.2 του παραρτήματος. Για τον λόγο αυτό οι Romani και συν (2002), αναφέρουν ότι η συσκευασία θα πρέπει να επιλέγεται λαμβάνοντας υπόψη χαρακτηριστικά που είναι σημαντικά για τον καταναλωτή, όπως η εικόνα του προϊόντος, το χρώμα, ή η παρουσία μη αναμενόμενων υγρών συστατικών που αποβάλλονται.

Αναφορικά με την εικόνα, τα τελευταία χρόνια ολοένα και περισσότερα σκληρά τυριά συσκευάζονται σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα και λιγότερο υπό κενό. Η συσκευασία Γραβιέρας υπό κενό έχει αρνητική επίδραση στην εμφάνιση του προϊόντος, καθώς οι τυπικοί οφθαλμοί θα εξαφανιστούν λόγω της μειωμένης πίεσης. Αντίστοιχα συμβαίνει και στο τυρί Provolone, όπως αναφέρουν οι Favati et al (2007). Αντίθετα η τροποποιημένη ατμόσφαιρα προστατεύει την τυπική εμφάνιση του τυριού.

Αναφορικά με την εμφάνιση, σε μελέτη συσκευασίας τυριού Requeijao, δεν παρατηρήθηκε συρρίκνωση της συσκευασίας, ακόμα και σε αυτά που συσκευάστηκαν σε 100% CO<sub>2</sub>, πιθανά λόγω χαμηλής λιποπεριεκτικότητας και μικρής περιόδου συντήρησης. (Pintado et al, 2000)

Αρκετοί συγγραφείς έχουν επισημάνει την αρνητική επίδραση του CO<sub>2</sub> στην γεύση και στην οσμή (Olarate et al., 2001). Αντίθετα, άλλοι ερευνητές έχουν αναφέρει ότι η χρήση υψηλών επιπέδων CO<sub>2</sub> δεν φαίνεται να επηρεάζει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του τυριού, όπως του τυριού Cottage (Maniar et al. 1994) και του τυριού Mozzarella (Eliot S. C. et al, 1998). Αυτά τα αντιφατικά αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν από τις χρησιμοποιούμενες συγκεντρώσεις CO<sub>2</sub> και τον τύπο του προϊόντος (Olarate et al., 2001).

Τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά τριμμένης Γραβιέρας, συσκευασμένης χωρίς MAP (σε κανονική ατμόσφαιρα), που χρησιμοποιήθηκε ως control, πήραν χαμηλότερα σκορ από την πρώτη κιόλας εβδομάδα, σε σύγκριση με τα δείγματα συσκευασμένα σε MAP. Τα συσκευασμένα σε MAP (100% N<sub>2</sub>) ανέπτυξαν μια οσμή “μούχλας” μετά από 7,5 και 5,5 εβδομάδες, συντηρημένα στους 4°C και 12°C αντίστοιχα και γεύση “μούχλας” στις 4,5 και 6 εβδομάδες. Στην συγκεκριμένη μελέτη (Mexis et al, 2010), όπως και σε άλλες (Alves et al, 1996), η οσμή και η γεύση “μούχλας” προηγήθηκαν της οπτικής εμφάνισης, κάτι που δεν συνέβη στην παρούσα μελέτη, όπου δύο εβδομάδες μετά την συσκευασία τα control δείγματα είχαν ήδη εμφανίσει έντονα σημάδια επιφανειακής ανάπτυξης ευρωτίωσης. Η διαφορά προφανώς οφείλεται στο γεγονός ότι στην παρούσα μελέτη τα δείγματα έχουν εμβαπτιστεί σε διάλυμα μυκήτων, κάτι που συνεπάγεται πολύ υψηλότερους αριθμούς μυκήτων από οποιαδήποτε τυχούσα επιμόλυνση.

Σε μελέτη συσκευασίας Parmigiano Reggiano συσκευασμένου σε κενό και σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα 50/50 και 30/70 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, αναφέρθηκαν ξινή και οξεία ανεπιθύμητη γεύση για το δείγμα με την υψηλότερη συγκέντρωση N<sub>2</sub> σχετιζόμενη με την μικροβιακή αύξηση και την απουσία της αντιμικροβιακής δράσης του CO<sub>2</sub>. (Romani et al, 2002), κάτι που δεν παρατηρήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Οι Mannheim et al, σε μελέτη για την διάρκεια ζωής τυριού Cottage, ανέφεραν ότι δεν υπήρχε διαφορά στην γεύση μεταξύ του τυριού συσκευασμένου σε 100% CO<sub>2</sub> και σε αυτό που συσκευάστηκε χωρίς CO<sub>2</sub>, στην διάρκεια ζωής που είχε δηλωθεί από τον παραγωγό του τυριού. Φυσικά η διάρκεια ζωής του συσκευασμένου σε CO<sub>2</sub> ήταν πολύ μεγαλύτερη.

Αντίθετα, αρνητική επίδραση του CO<sub>2</sub> καταγράφηκε σε μελέτη για την επίδραση του φωτός και της σύστασης των αερίων σε τριμμένη Γραβιέρα, συσκευασμένη σε 100% CO<sub>2</sub>, 100% N<sub>2</sub> και 50% CO<sub>2</sub> / 50% N<sub>2</sub>, όπου φάνηκε ότι τα καλύτερα οργανοληπτικά σκορ, πέτυχαν τα τυριά που ήταν συσκευασμένα σε 100% N<sub>2</sub> ή 50% CO<sub>2</sub> / 50% N<sub>2</sub> και διατηρήθηκαν σε σκοτάδι. Τα δείγματα σε 100% CO<sub>2</sub> έδωσαν πικρή γεύση μετά την πέμπτη εβδομάδα αποθήκευσής τους. (Trobetas et al, 2008)

Με αφορμή την παραπάνω μελέτη, θα πρέπει να τονιστεί ότι επιλέχθηκε τα δείγματα να διατηρηθούν σε απόλυτο σκοτάδι, διότι η συσκευασία γαλακτοκομικών προϊόντων σε διαφανή υλικά συσκευασίας μπορεί να οδηγήσει σε φωτοξείδωση, με ανεπιθύμητες συνέπειες στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του προϊόντος. (Trobetas et al, 2008) (Mortensen et al, 2002)

Επίσης, η ριβοφλαβίνη και τα καροτενοειδή συμβάλλουν στον κίτρινο χρωματισμό του τυριού και η αποικοδόμησή τους κατά την έκθεσή τους σε φως, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή χρώματος του προϊόντος. (Juric et al, 2003)

Έτσι σε μελέτη για την επίδραση του φωτός σε τυρί Havarti συσκευασμένου σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα, παρατηρήθηκε ελαφρύς κόκκινος χρωματισμός στα δείγματα εκτεθημένα σε φως, σε σχέση με αυτά που διατηρήθηκαν σε σκοτάδι. (Kristensen et al, 2000)

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Τα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαιώνουν την θετική επίδραση της συσκευασίας σε Τροποποιημένη Ατμόσφαιρα, στην παράταση της διάρκειας ζωής των τυριών. Όλα τα δείγματα, που συσκευαστήκαν σε οποιαδήποτε από τα τρία μίγματα αερίων, διατηρήθηκαν ασφαλή και εμπορεύσιμα για το χρονικό διάστημα των έξι μηνών μετά την συσκευασία, αν και είχαν και προηγουμένως εμβαπτιστεί σε αιώρημα μυκήτων. Αντίθετα τα control δείγματα (συσκευασμένα σε ατμοσφαιρικό αέρα), εμφάνισαν έντονα σημάδια ευρωτίασης πριν ακόμη την συμπλήρωση των δύο πρώτων εβδομάδων.

Το χρονικό διάστημα των έξι μηνών που έλαβε χώρα η παρούσα μελέτη, είναι με βάση την χρησιμοποιούμενη βιβλιογραφία, το μεγαλύτερο που έχει λάβει χώρα παρόμοιο πείραμα. Παρόλα αυτά, τα υλικά συσκευασίας που χρησιμοποιήθηκαν, κατάφεραν λόγω της χαμηλής τους διαπερατότητας, να διατηρήσουν τα χαμηλά επίπεδα οξυγόνου στην συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας, αναστέλλοντας έτσι την ανάπτυξη του μύκητα.

Ο πληθυσμός του μύκητα επηρεάστηκε από την συγκέντρωση του CO<sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων που χρησιμοποιήθηκε για την τροποποιημένη ατμόσφαιρα. Έτσι χαμηλότεροι πληθυσμοί καταγράφηκαν στην συσκευασία 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>, ελαφρώς υψηλότεροι στην συσκευασία 60%CO<sub>2</sub>/40%N<sub>2</sub>, και ακόμη υψηλότεροι στην συσκευασία 30%CO<sub>2</sub>/70%N<sub>2</sub>. Σε όλα τα δείγματα, η τάση μείωσης του αριθμού των μυκήτων ήταν σημαντική και αποδόθηκε στην μυκητοστατική δράση του αέριου CO<sub>2</sub> κατά την διάλυση του στο τυρί. Αυτό επιβεβαιώθηκε και από τα αποτελέσματα μέτρησης των αερίων, όπου καταγράφηκε σταδιακή μείωση της περιεκτικότητας του CO<sub>2</sub> σε όλα τα μίγματα αερίων.

Οι μεγάλες όμως αποκλίσεις που καταγράφηκαν στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων συσκευασμένων σε 90%CO<sub>2</sub>/10%N<sub>2</sub>, κατέστησαν τα συγκεκριμένα δείγματα μη ελκυστικά στον καταναλωτή, ιδιαίτερα προς το τέλος της διάρκειας ζωής. Οι αποκλίσεις αυτές, δεν αφορούσαν την οσμή και τη γεύση, αλλά την κατάρρευση –

συρρίκνωση της συσκευασίας και τη δημιουργία σταγονιδίων στην επιφάνεια των δειγμάτων.

Ούτε η διαφορά της περιεκτικότητας των τυριών σε αλάτι, ούτε το είδος του γάλακτος φάνηκε να έχουν οποιαδήποτε επίδραση στον αριθμό των μυκήτων.

Φαίνεται λοιπόν, ότι η συσκευασία σε 60%CO<sub>2</sub>/40%N<sub>2</sub> είναι η πλέον ενδεδειγμένη για σκληρά τυριά σε σφήνες, όπως αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Περαιτέρω διερεύνηση θα χρειαζόταν αν θα ήθελε κανείς να εξετάσει τη συμπεριφορά των τυριών και σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις αερίων.

Επιπλέον θα άξιζε να διερευνηθεί η δυνατότητα της συσκευασίας υπό κενό, όχι μόνο να παρεμποδίζει την ανάπτυξη του μύκητα σε εμβαπτισμένα ή εμβολιασμένα δείγματα, αλλά να μειώσει παράλληλα τον αριθμό των μυκήτων. Σε αυτή την περίπτωση θα μπορούσε η μελέτη αυτή να επαναληφθεί, χρησιμοποιώντας δείγματα συσκευασμένα υπό κενό ως control.



## 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### Ελληνική βιβλιογραφία

- **Ανυφαντάκης Ε. Μ.**, *Μελέτη για την προστασία Ονομασίας Προέλευσης του Τυριού “Κεφαλοτύρι”*. Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Γαλακτοκομίας, Αθήνα, 1994, σελ. 18-22.
- **Ανυφαντάκης Ε. Μ.**, *Μελέτη για την προστασία Ονομασίας Προέλευσης του Τυριού “Γραβιέρα Κρήτης”*. Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Γαλακτοκομίας, Αθήνα, 1994, σελ. 18-19.
- **Ανυφαντάκης Ε. Μ.**, *Τυροκομία*. Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2004, σελ. 51-64, 371.
- **Αρβανιτογιάννης Ι. Σ. & Στρατάκος, Α. Χ.**, *Τεχνολογίες επεξεργασίας και συσκευασίας τροφίμων*. Εκδόσεις University Studio Press, 2011, σελ. 217-221.
- **Αρβανιτογιάννης Ι. Σ.**, *Ποιοτικός Έλεγχος Τροφίμων*. Πανεπιστημιακές σημειώσεις ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 1995, σελ. 40.
- **Ζερφυρίδης Γ. Κ.**, *Τεχνολογία Προϊόντων Γάλακτος - Τυροκομία*. Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπούλη, Θεσσαλονίκη, 2001, σελ. 27-37, 234-248.
- **Ζερφυρίδης Γ. Κ.**, *Επιμορφωτικά Σεμινάρια στη Γαλακτοκομία – Γάλα, τυροκόμηση και παραδοσιακά τυριά*. Εθνική Επιτροπή Γάλακτος, 1989, σελ. 133-134.
- **Ζυγούρης Ν. Π.**, *Ελληνική Τυροκομία*. Ηπειρώτικη Εστία, 1956, σελ. 245-265.
- **Καμιναρίδης Σ. Ε.**, *Επιμορφωτικά Σεμινάρια στη Γαλακτοκομία – Ειδική Τυροκομία, Κεφαλοτύρι*. Εθνική Επιτροπή Γάλακτος, 1983, σελ. 232-249.
- **Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1441/2007** της Επιτροπής, της 5<sup>ης</sup> Δεκεμβρίου 2007, για την τροποποίηση του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 2073/2005 της Επιτροπής περί μικροβιολογικών κριτηρίων για τα τρόφιμα, Παράρτημα Ι, Κεφάλαια 1 και 2.2
- **Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 178/2002** του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 28<sup>ης</sup> Ιανουαρίου 2002, για τον καθορισμό των γενικών αρχών και απαιτήσεων της νομοθεσίας για τα τρόφιμα, για την ίδρυση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων και τον καθορισμό διαδικασιών σε θέματα ασφαλείας των τροφίμων, άρθρο 14, παρ.5

- **Κώδικας Τροφίμων και Ποτών**, Άρθρο 83, Ενότητα Γ, παράγραφος 1.2., Έκδοση Γ.Αλυσανδράτος, 2008
- **Λιτοπούλου-Τζανετάκη Ε.**, *Μικροβιολογία Γάλακτος*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Α.Π.Θ., 1996, σελ.269-272.
- **Μάντης Α. Ι.**, *Υγιεινή και Τεχνολογία του Γάλακτος και των Προϊόντων του*. Εκδόσεις Αδερφών Κυριακίδη, Θεσσαλονίκη, 1993, σελ. 298-299.
- **Μιχαηλίδου Α.**, Το γάλα και τα γαλακτοκομικά προϊόντα στη διατροφή του ανθρώπου, Πρακτικά Α΄ Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου για το Γάλα και τα προϊόντα του, Αθήνα, 2008, σελ. 260-263.
- **Μπλούκας Ι. Γ.**, *Συσκευασία Τροφίμων*. Εκδόσεις Σταμούλη, Αθήνα, 2004, σελ. 27-37, 275-284.
- **Μπλούκας Ι. Γ.**, *Συσκευασία*. Σύγχρονες Εκδόσεις, Αθήνα, 2011, σελ. 32.
- **Στασινόπουλος, Α.** *Συσκευασία: Ερμηνευτικό λεξικό υλικών και μεθόδων*, Οργανισμός Προώθησης Εξαγωγών, Αθήνα, 1991, σελ. 75, 136.
- **Τζανετάκη Ε.**, *Μικροβιολογία Γάλακτος*. Υπηρεσία Δημοσιευμάτων, Πανεπιστημιακό Τυπογραφείο ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη, 1992-1993, σελ. 280-286.

### Ξένη βιβλιογραφία

- **Alves R.M.V., Isabel C., Sarantopoulos G., Fernandes A.G.F., Faria J**, “*Stability of sliced Mozzarella cheese in modified atmosphere packaging*”, **Journal of Food Protection**, 59(8), 1996, pp 838–844
- **Andersen C.M., Wold J.P., Mortensen G.**, “*Light-induced changes in semi-hard cheese determined by fluorescence spectroscopy and chemometrics*”, **International Dairy Journal**, 16 (2006), November 2005, pp. 1483-1489.
- **Arvanitoyannis I. S., Kargaki G. K., Hadjichristodoulou C.**, “*Effect of several MAP compositions on the microbiological and sensory properties of Graviera cheese*”, **Anaerobe**, 17 (2011), April 2011, pp. 310-314.
- **Arvanitoyannis I. S., Kargaki G. K., Hadjichristodoulou C.**, “*Effect of several MAP compositions on the physical and microbiological properties of a low fat Greek cheese known as Anthotyros*”, **Anaerobe**, 17 (2011), April 2011, pp. 295-297.

- **Arvanitoyannis I. S. and Mavropoulos A.A.**, “Implementation of the hazard analysis critical control point (HACCP) system to Kasseri/Kefalotiri and Anevato cheese production lines”, **Food Control**, 11 (2000), May 1999, pp. 31-40.
- **Basilico J.C., deBasilico M.Z., Chiericatti C and Vinderola C.G.**, “Characterization and control of thread mould in cheese”, **Letters in Applied Microbiology**, 32 (2001), March 2001, pp. 419-423.
- **Brandsch, J. et al.**, “Characteristics of plastic materials”, in “Plastic Packaging Interactions with Food and Pharmaceuticals”<sup>2nd</sup> edition. Edited by O.-G. Piringer and A.L.Baner, WILEY-VCH, 2008, pp. 32-46.
- **Chen H. J., Hotchkiss H. J.**, “Growth of *Listeria monocytogenes* and *Clostridium sporogenes* in Cottage Cheese in Modified Atmosphere Packaging”, **Journal of Dairy Science**, 1993, 76, November 1992, pp.972-977
- **Church, I. J. and Parsons, L. A.**, “Modified Atmosphere Packaging Technology: A review”, **Journal of Science and Food Agriculture**, 67 (1995), September 1994, pp.143-152.
- **Church, N.**, “Developments in Modified-atmosphere packaging and related technologies”, **Trends in Food Science and Technology**, November 1994, Vol 5, pp. 345-352.
- **Colchin L. M., Owens S. L., Lyubachevskaya G., Boyle-Roden E., Russek-Cohen E., Rankin S. A.**, “Modified Atmosphere Packaged Cheddar Cheese Shreds: Influence of Fluorescent Light Exposure and Gas Type on Color and Production of Volatile Compounds”, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, (2001), 49, April 2001, 49, 2277-2282
- **Dermiki, M., Ntzimani, A., Badeka, A., Savvaidis, I., Kontominas, M.**, “Shelf-life extension and quality attributes of the whey cheese “Myzithra Kalathaki” using modified atmosphere packaging”, **LWT Food Science and Technology**, 41, (2008), February 2007, pp 284-294
- **Devlieghere, F., Debevere, J.**, “MAP, product safety and nutritional quality”, in “Novel food packaging techniques”. Edited by Raija Ahvenainen, CRC Press, 2003, pp. 208-210.
- **Eliot S. C., Vuilleumard J. C., Emond J. P.**, “Stability of Shredded Mozzarella Cheese Under Modified Atmospheres”, **Journal of Food Science**, Vol. 63, No.6, 1998, pp.1075-1080.

- **Favati F., Galgano F., Pace A. M.,** “*Shelf-life evaluation of portioned Provolone cheese packaged in protective atmosphere*”, **LWT Food Science and Technology**, 40, (2007), December 2005, pp 480-488.
- **Floros J.D., Nielsen P. V., and Farkas J. K.,** *Advances in modified atmosphere and active packaging with applications in the dairy industry*, in *Packaging of Milk Products*, Bulletin of the International Dairy Federation (IDF) **346**, 2000, pp. 22-28.
- **Fox F. P., McSweeney P. L. H.,** *CHEESE - Chemistry, Physics and Microbiology* 3rd ed. Elsevier Ltd, 2004, pp. 4-6.
- **Gonzalez-Fandos E., Sanz S., Olarte C.,** “*Microbiological, physicochemical and sensory characteristics of Cameros cheese packaged under modified atmospheres*”, **Food Microbiology**, 17, (2000), August 1999, pp. 407-414.
- **Grove, T.M.,** *Use of antimicrobials, modified atmospheres and packaging to affect mold spoilage in dairy products*, Doctor of Philosophy in Food Science and Technology, November 1998, Blacksburg, Virginia, pp. 1-5.
- **Hanay, F.,** *Rigid Plastics Packaging – Materials, Processes and Applications*, Rapra Food Reports, Report 151. Rapra Technology LTD, 2002, pp. 22-28.
- **Harrison W., Peters A., Kanekanian A., Fielding L.,** “*Does MAP promote pathogen growth and survival?*”, **Dairy Industries International**, 65, November 2000, pp.44-46
- **Hertog M. L. A. T. M.,** “*MAP performance under dynamic temperature conditions*”, in “*Novel food packaging techniques*”. Edited by Raija Ahvenainen, CRC Press, 2003, pp. 566.
- **Hocking A. D., Faedo M.,** “*Fungi causing thread mould spoilage of vacuum packaged Cheddar cheese during maturation*”, **International Journal of Food Microbiology**, 16, (1992), April 1992, pp 123-130
- **Hotchkiss J.H. et al,** “*Addition of Carbon Dioxide to Dairy Products to Improve Quality: A comprehensive Review*”, **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Vol.5, 2006, pp. 158-168.
- **International Standard ISO 22935-2 IDF 99-2** *Milk and milk products – Sensory analysis – Recommended methods for sensory evaluation*, 2009.
- **Jonhson M. and Law B.A.,** “*The Origins, Development and Basic Operations of Cheesemaking Technology*” in “*Technology of Cheesemaking*”, 2<sup>nd</sup> edition, Wiley-Blackwell, 2010, pp. 68-69

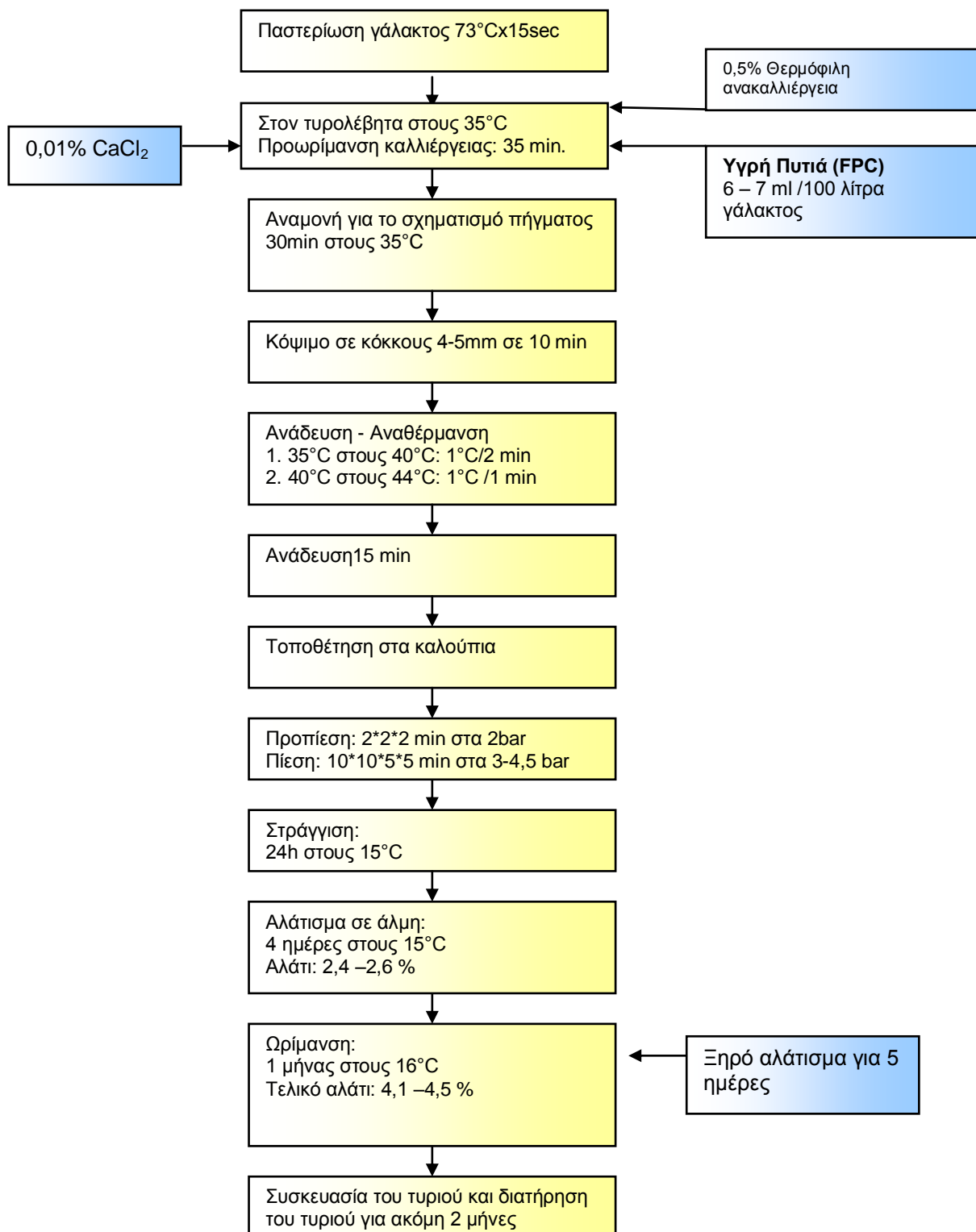
- **Juric M., Bertelsen G., Mortensen G., Petersen M.A.,** “*Light-induced colour and aroma changes in sliced, modified atmosphere packaged semi-hard cheeses*”, **International Dairy Journal**, 13, (2003), October 2002, pp 239-249
- **Kosikowski F. V.,** *Cheese and Fermented Milk Foods*. F.V.Kosikowski & Associates, New York, 1982, pp. 90-91.
- **Kristensen D., Orlie V, Mortensen G., Brockho P, Skibsted L.H.,** “*Light-induced oxidation in sliced Havarti cheese packaged in modified atmosphere*”, **International Dairy Journal**, 10 (2000), March 2000, pp 95-103
- **Le Bars J.,** “*Cyclopiazonic acid production by *Penicillium camemberti* Thom and natural occurrence of this mycotoxin in cheese*”, **Applied and Environmental Microbiology**, (1979), September 1979, pp 1052–1055.
- **Ledenbach L.H. and Marshall R.T.,** *Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages, Food Microbiology and Food Safety*. Edited by W.H.Sperber, M.P.Doyle, USA 2009, pp. 41-67.
- **Litopoulou-Tzanetaki E.,** *Characteristics of Greek Traditional Cheeses: From Tradition to Science and Knowledge, Proceedings of International Symposium: Historical Cheeses of Countries around the Archipelago Mediterraneo*. Edited by E.Litopoulou Tzanetaki and Associates, Thessaloniki, 2007, pp. 97-121.
- **Lund F., Nielsen A.B., Scouboe P.,** “*Distribution of *Penicillium commune* isolates in cheese dairies mapped using secondary metabolite profiles, morphotypes, RAPD and AFLP fingerprinting*”, **Food Microbiology**, 20 (2003) pp.725-734.
- **Maniar A.B., Marcy J.E., Bishop J.R., and Duncan S.E.,** *Modified atmosphere packaging to maintain direct-set cottage cheese quality*, **Journal of Food Science**, Vol. 59, No. 6, 1994, pp. 1305-1308
- **Mannheim C.H., Soffer T.,** “*Shelf-life Extension of Cottage Cheese by Modified Atmosphere Packaging*”, **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, 29 (1996), March 1996, pp. 767.
- **Mexis S. F., Chouliara E., Kontominas M.,** “*Quality evaluation of Grated Graviera Cheese stored at 4 and 12°C using Active and Modified Atmosphere Packaging*”, **Packaging Technology and Science**, (2011), 24, July 2010, pp 15-29.
- **Mortensen G., Sorensen J., Stapelfeldt H.,** “*Effect of modified atmosphere packaging and storage conditions on photooxidation of sliced Havarti cheese*”, **European Food Research Technology**, (2003) 216, December 2002, pp 57-62

- **Mullan M. & McDowell D.**, *Food packaging technology*. Edited by Coles R., McDowell D., Kirwan M.J., Blackwell Publishing, CRC Press, 2003, pp. 303, 304, 338.
- **O'Brien, N.M and O'Connor, T.P.**, in *Cheese Problems Solved*, Edited by McSweeney, Woodhead Publishing, 2007, pp. 150-151
- **Olarte C., Gonzalez-Fandos E., Gimenez M., Sanz S., Portu J.**, "*The growth of *Listeria monocytogenes* in fresh goat cheese (Cameros cheese) packaged under modified atmospheres*", **Food Microbiology**, (2002), 19, July 2001, pp.75-82
- **Oxybaby V**, Instruction Manual, WITT Gasetechnik GmbH, Issue 2006, pp. 5.
- **Oyugi Adhiambo Evonne Laura**, *Microbiological quality of shredded Cheddar cheese packaged in modified atmospheres*. MSc (Agric) Food Science and Technology, Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria, November 2004, pp.1-10.
- **Oyugi E., Buys E. M.**, "*Microbiological quality of shredded Cheddar cheese packaged in modified atmospheres*", **International Journal of Dairy Technology**, Vol. 60, No.2, May 2007, pp.89-95.
- **Papaioannou G., Chouliara I., Karatanis A., Kontominas M., Savvaidis I.**, "*Shelf-life of a Greek whey cheese under modified atmosphere packaging*", **International dairy Journal**, 17 (2007), April 2006, pp. 358-364.
- **Pintado M. E., Malcata X. F.**, "*Optimization of modified atmosphere packaging with respect to physicochemical characteristics of Requeijao*", **Food Research International**, 33 (2000), March 2000, pp.821-832.
- **Piringer O.**, "*Permeation of gases, water vapor and volatile organic compounds*", in "*Plastic Packaging Materials for Food*". Edited by O.-G. Piringer and A.L.Baner, WILEY-VCH, 2000, pp. 261.
- **Romani S., Sacchetti G., Pittia P., Pinnavaia G.G. and Rosa D.**, "*Physical, chemical, textural and sensorial changes of portioned Parmigiano Reggiano cheese packed under different conditions*", **Food Science and Technology International**, (2002), 8, April 2002, pp.203-211.
- **Samson, R.A., Eckardt C. and Orth R.**, "*The taxonomy of *Penicillium* species from fermented cheeses*", **Antonie van Leeuwenhoek**, 43 (1977), pp.341-350.
- **Sengun, I.Y., Yaman D.B. and Gonul S.A.**, "*Mycotoxins and mould contamination in cheese: a review*", **World Mycotoxin Journal**, 1(3), August 2008, pp. 291-298.

- **Smith J. P., Ooraikul B., Koersen W. J., Jackson E. D. and Lawrence R.A.,** “*Novel approach to oxygen control in modified atmosphere packaging of bakery products*”, **Food Microbiology**, 3, June 1986, pp. 315-320.
- **Smith J. P., Ramaswamy H. S., and Simpson B. K.,** “*Developments in food packaging technology. Part II: Storage aspects*”, **Trends in Food Science & Technology**, November 1990, pp. 111-112.
- **Taniwaki, M.H., Hocking A. D., Pitt J. I., Fleet G.H.,** “*Growth of fungi and mycotoxin production on cheese under modified atmospheres*”, **International Journal of Food Microbiology**, 68, (2001), February 2001, pp. 125–133.
- **Trobetas A., Badeka A., Kontominas M. G.,** “*Light-induced changes in grated Graviera hard cheese packed under modified atmospheres*”, **International dairy Journal**, (2008), 18, June 2008, pp 1133-1139
- **Westall S. and Filtenborg O.,** “*Spoilage yeasts of decorated soft cheese packed in modified atmosphere*”, **Food Microbiology**, 15, 1998, 243-249
- **Whitley E. et al,** “*The growth of Listeria monocytogenes in cheese packed under a modified atmosphere*”, **Journal of Applied Microbiology**, (2000), 88, June 1999, pp.52-57
- **Yim G. & Glover C.,** “*Food Microbiology: The basics and the details of cheese production*”, **The Science Creative Quarterly**, Is.6, August 2003.
- **Zinnecker K.,** *Sensory analysis by DLG testing directives DLG-scheme, Educational Presentation*, MUVA KEMPTEN, 2009.

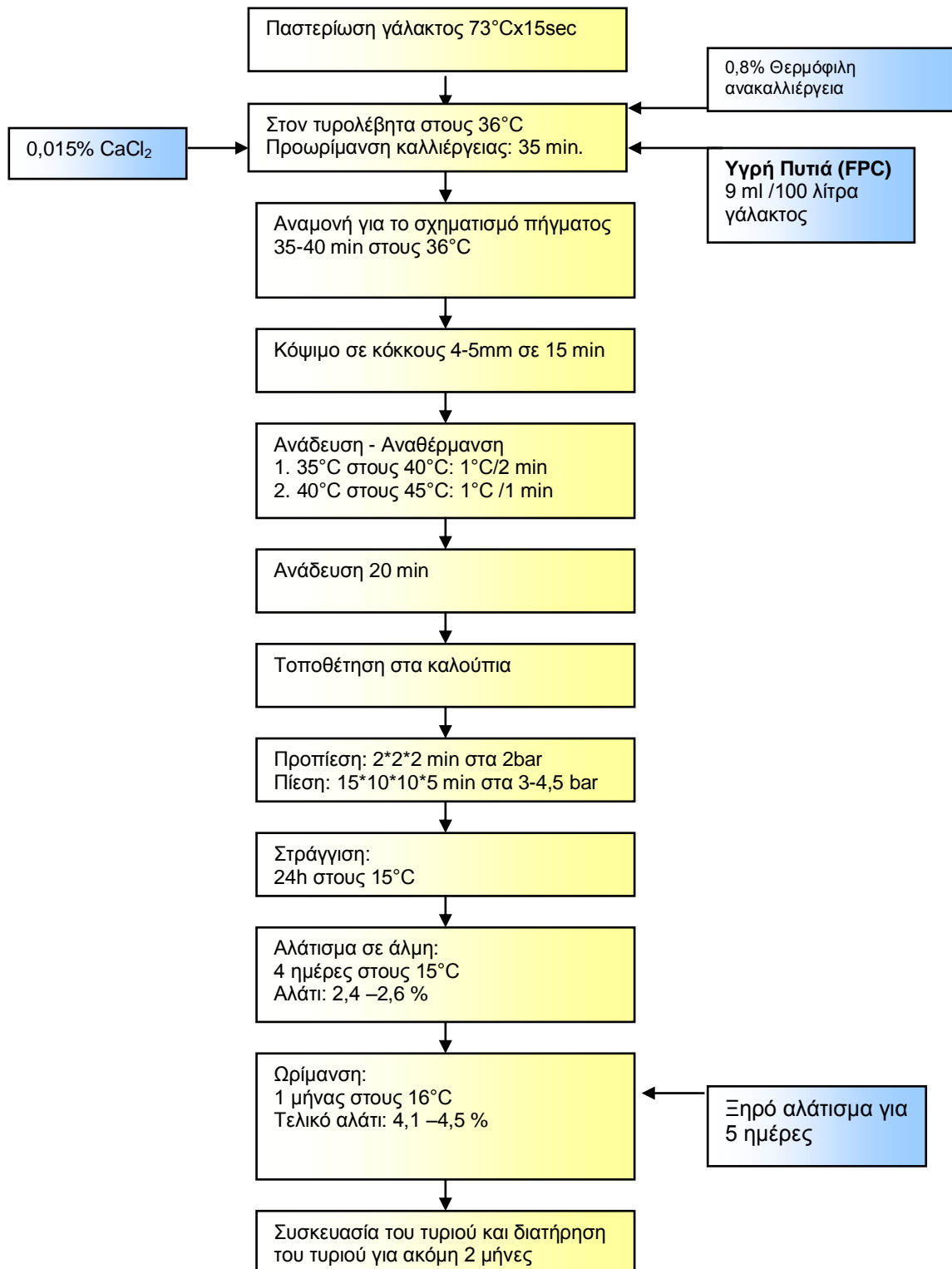
## 9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Διάγραμμα 5.1.1.: Διάγραμμα ροής παραγωγής Κεφαλοτυριού

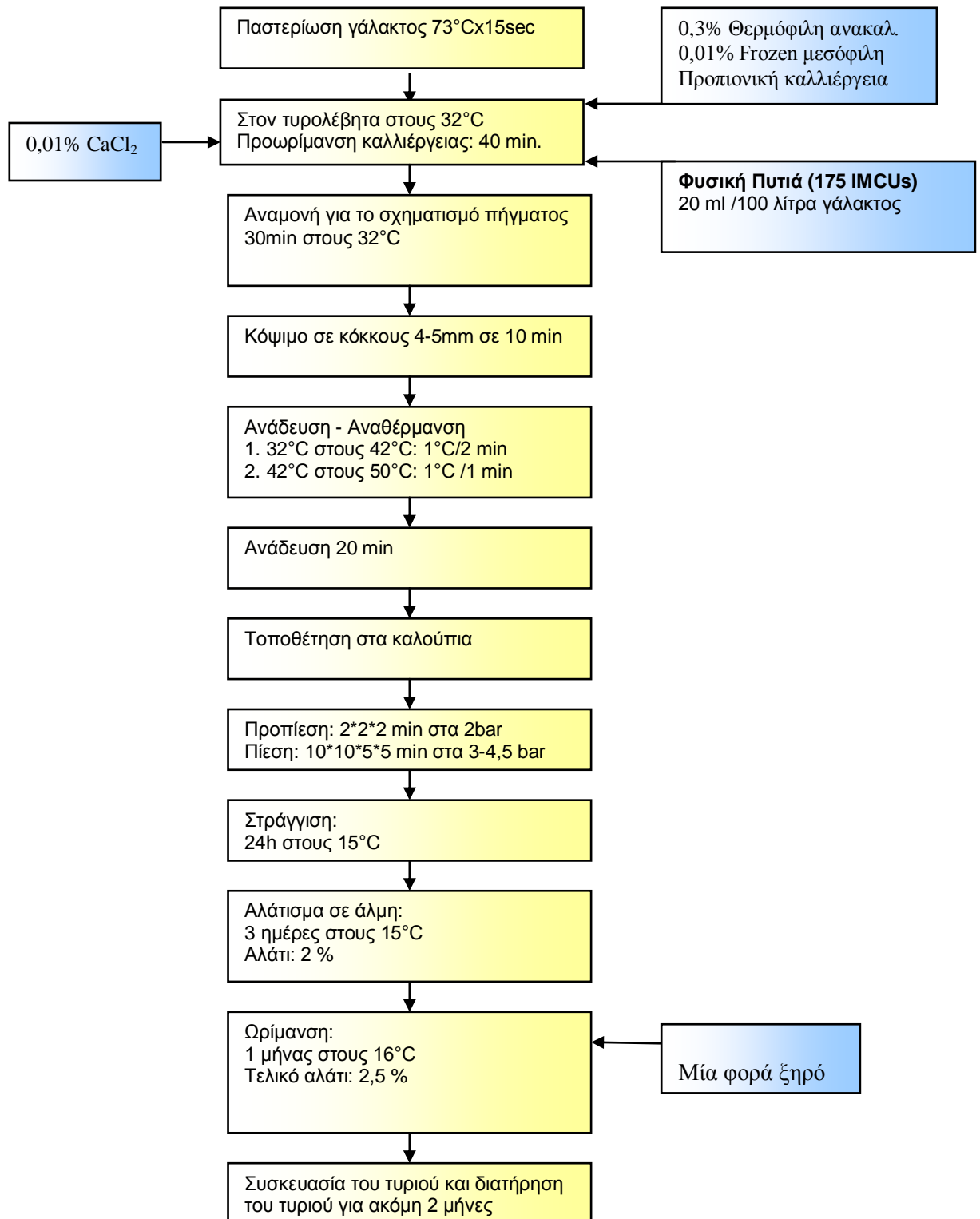




Διάγραμμα 5.1.2.: Διάγραμμα ροής παραγωγής Σκληροτυριού



Διάγραμμα 5.1.3.:Διάγραμμα ροής παραγωγής Γραβιέρας



Πίνακας 3.5.2: Διεθνείς συντομογραφίες στα πλαστικά (Στασινόπουλος, 1991)

| ΣΥΝΤΟΜΟ-<br>ΓΡΑΦΙΑ | ΑΓΓΛΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ                           | ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ                                     |
|--------------------|--|---|
| <b>ABS</b>         | Acrylnitrile-butadiene-styrene copolymer   | Συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-βουταδιενίου-στυρενίου   |
| <b>AMMA</b>        | Acrylnitrile-methylmethacrylate copolymer  | Συμπολυμερές ακρυλονιτριλίου-μεθακρυλικού μεθυλεστέρα |
| <b>CA</b>          | Cellulose acetate                          | Οξείκη κυτταρίνη                                      |
| <b>CAB</b>         | Cellulose acetate-butyrate                 | Οξείκη-βουτυρική κυτταρίνη                            |
| <b>CAP</b>         | Cellulose acetate-propionate               | Οξείκη-προπιονική κυτταρίνη                           |
| <b>CS</b>          | Casein                                     | Καζεΐνη   |
| <b>EP</b>          | Epoxy resin                                | Εποξειδική ρητίνη                                     |
| <b>EVA</b>         | Ethylvinylacetate                          | Συμπολυμερές αιθυλενοξείκου βινυλίου                  |
| <b>EVOH</b>        | Ethylvinylalcohol                          | Αιθυλοβινυλική αλκοόλη                                |
| <b>HDPE</b>        | High density polyethylene                  | Πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας                       |
| <b>HMWPE</b>       | High molecular weight polyethylene         | Πολυαιθυλένιο υψηλού μοριακού βάρους                  |
| <b>LDPE</b>        | Low density polyethylene                   | Πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας                      |
| <b>LLDPE</b>       | Linear low density polyethylene            | Πολυαιθυλένιο γραμμικό χαμηλής πυκνότητας             |
| <b>MF</b>          | Melamine-formaldehyde                      | Ρητίνη μελαμίνης φορμαλδεΐδης                         |
| <b>PA</b>          | Polyamide                                  | Πολυαμίδιο  |
| <b>PAN</b>         | Polyacrylonitrile                          | Πολυακρυλονιτρίλιο                                    |
| <b>PBTP</b>        | Polybutylene terephthalate                 | Πολυβουτυλενοτερεφθαλικός εστέρας                     |
| <b>PC</b>          | Polycarbonate                              | Πολυανθρακική ρητίνη                                  |
| <b>PCTFE</b>       | Polychlorotrifluoroethylene                | Πολυχλωροτριφθοροαιθυλένιο                            |
| <b>PE</b>          | Polyethylene                               | Πολυαιθυλένιο   |
| <b>PEC</b>         | Chlorinated polyethylene                   | Χλωριωμένο πολυαιθυλένιο                              |
| <b>PAC</b>         | Polyacetal                                 | Πολυακετάλη   |
| <b>PET</b>         | Polyethylene terephthalate                 | Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας                      |
| <b>PETG</b>        | Polyethyleneterephthalate/glycol           | Πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας με γλυκόλη           |
| <b>PF</b>          | Phenol formaldehyde                        | Ρητίνες φαινόλης-φορμαλδεΐδης                         |
| <b>PIB</b>         | Polyisobutylene                            | Πολυϊσοβουτυλένιο                                     |
| <b>PMMA</b>        | Polymethylmethacrylate                     | Πολυμεθυλομεθακρυλικός εστέρας                        |
| <b>POM</b>         | Polyoxymethylene, polyformaldehyde         | Πολυοξυμεθυλένιο, πολυφορμαλδεΐδη                     |
| <b>PP</b>          | Polypropylene                              | Πολυπροπυλένιο  |
| <b>PS</b>          | Polystyrene                                | Πολυστυρένιο  |
| <b>PTFE</b>        | Polytetrafluorethylene                     | Πολυτετραφθοροαιθυλένιο                               |
| <b>PUR</b>         | Polyurethane                               | Πολυουραιθάνη   |
| <b>PVAC</b>        | Polyvinylacetate                           | Οξείκό πολυβινύλιο                                    |
| <b>PVAL</b>        | Polyvinylalcohol                           | Πολυβινυλική αλκοόλη                                  |
| <b>PVC</b>         | Polyvinylchloride                          | Πολυβινυλοχλωρίδιο                                    |
| <b>PVCA</b>        | Vinylchloride-vinylacetate copolymer       | Συμπολυμερές βινυλοχλωριδίου – οξείκου βινυλίου       |
| <b>PVCC</b>        | Chlorinated polyvinylchloride              | Χλωριωμένο πολυβινυλοχλωρίδιο                         |
| <b>PVDC</b>        | Polyvinylidenechloride                     | Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο                                |
| <b>SAN</b>         | Styrene-acrylnitrile copolymer             | Συμπολυμερές στυρενίου, ακρυλονιτριλίου               |
| <b>SB</b>          | Styrene-butadiene copolymer                | Συμπολυμερές στυρενίου-βουταδιενίου                   |
| <b>SI</b>          | Silicon                                    | Σιλικόνη  |
| <b>SMS</b>         | Styrene- <i>a</i> -methylstyrene copolymer | Συμπολυμερές στυρενίου- <i>a</i> -μεθυλοστυρενίου     |
| <b>UF</b>          | Urea formaldehyde                          | Ρητίνες ουρίας-φορμαλδεΐδης                           |
| <b>UP</b>          | Unsaturated polyester                      | Ακόρεστος πολυεστέρας                                 |

Πίνακας 5.4.1: Προδιαγραφές κάτω φιλμ (θερμοδιαμορφούμενο)

## MATERIAL SPECIFICATION

M1-VII  
Pag1di1

RIGID 38/501BA7 TS

APET/PE/EVOH/PE peel, transparent

Cod. 5165601300

ab code 33575

May.07  
Rev. 0

| PROPERTY                      | TIPICAL<br>VALUE | UNIT                   | METHOD     |
|-------------------------------|------------------|------------------------|------------|
| Thickness                     | 435 ± 10         | my                     | --         |
| Width                         | 563              | mm                     | --         |
| Tensile strength at break     |                  |                        | UNI-EN-ISO |
| • Longitudinal                | 50 ± 5           | MPa                    | 527-3      |
| • Transversal                 | 51 ± 5           | MPa                    |            |
| Elongation at break           |                  |                        | UNI-EN-ISO |
| • Longitudinal                | 7.5 ± 10%        | %                      | 527-3      |
| • Transversal                 | 7.5 ± 10%        | %                      |            |
| Permeability                  |                  |                        | ASTM       |
| • Oxygen (23 °C, 0% RH)       | < 1.3            | cc/m <sup>2</sup> /day | D-3985     |
| • Water vapour (38°C, 90% RH) | < 6              | g/m <sup>2</sup> /day  | --         |

The above mentioned information is the results of statistic test therefore values on single samples may differ from the ones indicated.

Responsabile di Laboratorio



Πίνακας 5.4.2: Προδιαγραφές πάνω φιλμ

|                             |                  |                      |           |        |        |            |             |        |
|-----------------------------|------------------|----------------------|-----------|--------|--------|------------|-------------|--------|
| Code:                       | 70400LE          | Technical Data Sheet |           |        |        | Issue date | Approved by |        |
| Material:                   | PP/PA/EVOH/PA/PE |                      |           |        |        |            |             |        |
| Parameter                   | Method           | U.M.                 | Tolerance | 90/6   | 100/5  | 100/8      | 125/8       | 140/6  |
| Total thickness             | MI-001-BP        | μm                   | ± 7 %     | 90     | 100    | 100        | 125         | 140    |
| EVOH thickness              | MI-002-BP        | μm                   | ± 10 %    | 6      | 5      | 8          | 8           | 6      |
| Weight                      | MI-003-BP        | g/sqm                | ± 7 %     | 88.50  | 97.74  | 99.06      | 122.78      | 136.32 |
| Barrier properties          |                  |                      |           |        |        |            |             |        |
| O.T.R. 23 °C – 0% R.H.      | ASTM D-3985      | cc/sqm-24h-bar       | -         | ≤ 1.25 | ≤ 1.00 | ≤ 1.00     | ≤ 1.00      | ≤ 1.00 |
| W.V.T.R. 38 °C – 90% R.H.   | ASTM F 1249      | g/sqm-24h            | -         | ≤ 4.6  | ≤ 4.0  | ≤ 4.2      | ≤ 3.4       | ≤ 3.0  |
| Optical properties          |                  |                      |           |        |        |            |             |        |
| Haze                        | MI-005-BP        | %                    | -         | ≤ 6    | ≤ 6    | ≤ 6        | ≤ 6         | ≤ 7    |
| Gloss 20°                   | MI-006-BP        | %                    | -         | ≥ 30   | ≥ 30   | ≥ 30       | ≥ 30        | ≥ 20   |
| Mechanical properties       |                  |                      |           |        |        |            |             |        |
| Elongation at break         | MD               | ASTM D-882           | %         | -      | > 350  | > 350      | > 350       | > 400  |
|                             | TD               | ASTM D-882           | %         | -      | > 350  | > 350      | > 350       | > 400  |
| Tensile at break            | MD               | ASTM D-882           | MPa       | -      | > 25   | > 25       | > 25        | > 25   |
|                             | TD               | ASTM D-882           | MPa       | -      | > 25   | > 25       | > 25        | > 25   |
| COF                         | MI-009-BP        | -                    | -         | > 0.45 | > 0.45 | > 0.45     | > 0.45      | > 0.45 |
| Minimum sealing temperature | MI-004-BP        | °C                   | -         | 120    | 120    | 120        | 120         | 120    |



Πίνακας 5.4.1.1: Συντελεστής διαπερατότητας P ( $\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm cm}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ ) αερίων και νερού σε πολυμερή (Piringer, 2000)

| Polymer  | Permeant         | T °C | P · 10 <sup>13</sup> |
|--|------------------|------|----------------------|
| <b>1. POLYOLEFINS</b>  |                  |      |                      |
| Polyethylene<br>density 0.922g · cm <sup>-3</sup> .LDPE                  | O <sub>2</sub>   | 25   | 5.18                 |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 21                   |
|  | N <sub>2</sub>   | 25   | 1.58                 |
|  | H <sub>2</sub> O | 25   | 93                   |
|  | O <sub>2</sub>   | 25   | 0.825                |
| density 0.954g · cm <sup>-3</sup> .HDPE                                  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 3.225                |
|  | N <sub>2</sub>   | 25   | 0.248                |
|  | H <sub>2</sub> O | 25   | 13.5                 |
|  | N <sub>2</sub>   | 30   | 0.33                 |
| Polypropylene<br>density 0.907g · cm <sup>-3</sup><br>crystallinity 50 % | O <sub>2</sub>   | 30   | 1.7                  |
|  | CO <sub>2</sub>  | 30   | 6.9                  |
|  | H <sub>2</sub> O | 30   | 51.0                 |
|  | N <sub>2</sub>   | 30   | 0.33                 |
| Poly-4-methylpentene-1   | O <sub>2</sub>   | 25   | 5.67                 |
|  | O <sub>2</sub>   | 25   | 24.23                |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 69.45                |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 69.45                |
| <b>2. POLYSTYRENE</b>  |                  |      |                      |
| Polystyrene  | O <sub>2</sub>   | 25   | 1.9                  |
|  | H <sub>2</sub> O | 25   | 1350                 |
| biaxially oriented   | O <sub>2</sub>   | 25   | 2.0                  |
|  | N <sub>2</sub>   | 25   | 0.59                 |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 7.9                  |
|  | H <sub>2</sub> O | 25   | 840                  |
| stretched<br>stretch ratio   | CO <sub>2</sub>  | 25   | 6.0                  |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 4.35                 |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 2.18                 |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 1.13                 |
|  | CO <sub>2</sub>  | 25   | 0.75                 |
| <b>3. POLYMETHACRYLATES</b>  |                  |      |                      |
| Polymethylmethacrylate   | O <sub>2</sub>   | 25   | 0.075                |
|  |                  | 34   | 0.116                |
|  | H <sub>2</sub> O | 23   | 480                  |

| Polymer                                  | Permeant                | T °C             | P · 10 <sup>13</sup> |        |
|--|-------------------------|------------------|----------------------|--------|
| 4. POLYNITRILES                          |                         |                  |                      |        |
| Polyacrylonitrile                        | O <sub>2</sub>          | 25               | 0.00015              |        |
|  | CO <sub>2</sub>         | 25               | 0.00060              |        |
|  | H <sub>2</sub> O        | 25               | 230                  |        |
| Poly(acrylonitrile-co-styrene)           | 86/14                   | O <sub>2</sub>   | 25                   | 0.0032 |
|  |                         | H <sub>2</sub> O | 25                   | 640    |
|  |                         | O <sub>2</sub>   | 25                   | 0.036  |
|  | 66/34                   | CO <sub>2</sub>  | 25                   | 0.16   |
|  |                         | H <sub>2</sub> O | 25                   | 1500   |
|  |                         | O <sub>2</sub>   | 25                   | 0.14   |
|  | 57/43                   | CO <sub>2</sub>  | 25                   | 0.27   |
|  |                         | H <sub>2</sub> O | 25                   | 1800   |
|  |                         | O <sub>2</sub>   | 25                   | 0.35   |
|  | 39/61                   | CO <sub>2</sub>  | 25                   | 1.0    |
|  |                         | H <sub>2</sub> O | 25                   | 1900   |
|  |                         |                  |                      |        |
| 5. VINYL POLYMERS                        |                         |                  |                      |        |
| Polyvinyl acetate                        | O <sub>2</sub>          | 10               | 0                    |        |
| Polyvinyl alcohol                        | N <sub>2</sub> (0 %rh)  | 14               | 0.0001               |        |
|  | N <sub>2</sub> (100 %)  | 14               | 0.248                |        |
|  | O <sub>2</sub> (0 %)    | 25               | 0.00665              |        |
|  | CO <sub>2</sub> (0 %)   | 25               | 0.00924              |        |
|  | CO <sub>2</sub> (100 %) | 25               | 65.0                 |        |
| Vinyl alcohol-ethylene-copolymer<br>EVOH | O <sub>2</sub> (0 %rh)  | 30               | 0.0000248            |        |
|  | O <sub>2</sub> (20 %)   | 30               | 0.0000335            |        |
|  | O <sub>2</sub> (40 %)   | 30               | 0.0000743            |        |
|  | O <sub>2</sub> (60 %)   | 30               | 0.000298             |        |
|  | O <sub>2</sub> (80 %)   | 30               | 0.00167              |        |
|  | O <sub>2</sub> (100 %)  | 30               | 0.0181               |        |
| Polyvinyl chloride<br>(non-plasticized)  | N <sub>2</sub>          | 25               | 0.0089               |        |
|  | O <sub>2</sub>          | 25               | 0.034                |        |
|  | CO <sub>2</sub>         | 25               | 0.12                 |        |
|  | H <sub>2</sub> O        | 25               | 206                  |        |
|  |                         |                  |                      |        |
| Polyvinylidene chloride                  | N <sub>2</sub>          | 30               | 0.000706             |        |
|  | O <sub>2</sub>          | 30               | 0.000383             |        |
|  | CO <sub>2</sub>         | 30               | 0.0218               |        |
|  | H <sub>2</sub> O        | 25               | 7.0                  |        |
|  |                         |                  |                      |        |

Πίνακας 6.2.1.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης CO<sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων

|                         | 17-Μαΐ      | 1-Ιουν      | 16-Ιουν     | 1-Ιουλ      | 15-Ιουλ     | 29-Ιουλ     | 16-Αυγ      | 2-Σεπ       | 17-Σεπ      | 1-Οκτ       | 15-Οκτ      | 2-Νοε       | 18-Νοε      |
|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Κεφαλοτύρι 30/70</b> | <b>31,5</b> | <b>25,5</b> | <b>20,2</b> | <b>17,6</b> | <b>15,8</b> | <b>14,6</b> | <b>13,2</b> | <b>12,8</b> | <b>13,0</b> | <b>12,5</b> | <b>12,3</b> | <b>11,9</b> | <b>12,1</b> |
| <b>Σκληροτύρι 30/70</b> | <b>32,3</b> | <b>26,7</b> | <b>21,9</b> | <b>18,4</b> | <b>16,9</b> | <b>16,1</b> | <b>15,4</b> | <b>14,2</b> | <b>13,3</b> | <b>13,5</b> | <b>12,9</b> | <b>12,2</b> | <b>12,2</b> |
| <b>Γραβιέρα 30/70</b>   | <b>30,4</b> | <b>23,2</b> | <b>18,6</b> | <b>16,1</b> | <b>15,0</b> | <b>14,2</b> | <b>13,4</b> | <b>12,5</b> | <b>12,2</b> | <b>12,1</b> | <b>11,6</b> | <b>11,4</b> | <b>11,5</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι 60/40</b> | <b>59,7</b> | <b>52,6</b> | <b>46,3</b> | <b>40,2</b> | <b>36,5</b> | <b>32,6</b> | <b>28,8</b> | <b>26,2</b> | <b>24,1</b> | <b>22,6</b> | <b>20,8</b> | <b>19,6</b> | <b>19,0</b> |
| <b>Σκληροτύρι 60/40</b> | <b>59,4</b> | <b>53,3</b> | <b>47,7</b> | <b>42,0</b> | <b>37,2</b> | <b>33,1</b> | <b>30,2</b> | <b>27,6</b> | <b>25,4</b> | <b>22,7</b> | <b>21,5</b> | <b>20,8</b> | <b>20,6</b> |
| <b>Γραβιέρα 60/40</b>   | <b>58,1</b> | <b>50,0</b> | <b>43,2</b> | <b>38,8</b> | <b>35,2</b> | <b>31,4</b> | <b>27,8</b> | <b>25,1</b> | <b>23,0</b> | <b>21,3</b> | <b>19,3</b> | <b>17,9</b> | <b>17,3</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι 90/10</b> | <b>86,7</b> | <b>75,3</b> | <b>66,1</b> | <b>57,6</b> | <b>51,2</b> | <b>45,9</b> | <b>41,0</b> | <b>36,7</b> | <b>33,2</b> | <b>29,7</b> | <b>26,6</b> | <b>24,2</b> | <b>22,5</b> |
| <b>Σκληροτύρι 90/10</b> | <b>88,3</b> | <b>76,8</b> | <b>67,9</b> | <b>60,5</b> | <b>54,0</b> | <b>48,3</b> | <b>43,4</b> | <b>39,8</b> | <b>36,2</b> | <b>32,8</b> | <b>30,2</b> | <b>27,7</b> | <b>26,5</b> |
| <b>Γραβιέρα 90/10</b>   | <b>85,9</b> | <b>72,4</b> | <b>63,1</b> | <b>54,4</b> | <b>47,2</b> | <b>42,1</b> | <b>38,1</b> | <b>34,1</b> | <b>30,4</b> | <b>27,2</b> | <b>24,3</b> | <b>22,0</b> | <b>20,4</b> |

Πίνακας 6.2.2.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης O<sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων

|                             | 17-Μαΐ     | 1-Ιουν     | 16-Ιουν    | 1-Ιουλ     | 15-Ιουλ    | 29-Ιουλ    | 16-Αυγ     | 2-Σεπ      | 17-Σεπ     | 1-Οκτ      | 15-Οκτ     | 2-Νοε      | 18-Νοε     |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>30/70</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,1</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>30/70</b> | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>30/70</b>   | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> | <b>0,7</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,3</b> | <b>0,0</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,4</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>60/40</b> | <b>0,4</b> | <b>0,3</b> | <b>0,4</b> | <b>0,0</b> | <b>0,3</b> | <b>0,4</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,0</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>60/40</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,4</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>60/40</b>   | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,5</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,3</b> | <b>0,4</b> | <b>0,2</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>90/10</b> | <b>0,2</b> | <b>0,4</b> | <b>0,3</b> | <b>0,3</b> | <b>0,3</b> | <b>1,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,3</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,7</b> | <b>0,3</b> | <b>0,1</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>90/10</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,0</b> | <b>0,6</b> | <b>0,2</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>90/10</b>   | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,2</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> | <b>0,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,0</b> | <b>0,1</b> | <b>0,1</b> | <b>0,3</b> | <b>0,2</b> |



Πίνακας 6.2.3.1. Εξέλιξη της συγκέντρωσης N<sub>2</sub> στο μίγμα των αερίων

|                             | 17-Μαΐ      | 1-Ιουν      | 16-Ιουν     | 1-Ιουλ      | 15-Ιουλ     | 29-Ιουλ     | 16-Αυγ      | 2-Σεπ       | 17-Σεπ      | 1-Οκτ       | 15-Οκτ      | 2-Νοε       | 18-Νοε      |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>30/70</b> | <b>68,2</b> | <b>74,3</b> | <b>79,8</b> | <b>82,2</b> | <b>84,1</b> | <b>85,4</b> | <b>86,6</b> | <b>86,9</b> | <b>86,8</b> | <b>87,2</b> | <b>87,6</b> | <b>87,8</b> | <b>87,7</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>30/70</b> | <b>67,6</b> | <b>73,2</b> | <b>77,9</b> | <b>81,3</b> | <b>82,9</b> | <b>83,7</b> | <b>84,3</b> | <b>85,6</b> | <b>86,7</b> | <b>86,4</b> | <b>86,9</b> | <b>87,6</b> | <b>87,7</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>30/70</b>   | <b>69,5</b> | <b>76,7</b> | <b>81,3</b> | <b>83,8</b> | <b>84,3</b> | <b>85,6</b> | <b>86,5</b> | <b>87,2</b> | <b>87,8</b> | <b>87,7</b> | <b>88,3</b> | <b>88,4</b> | <b>88,1</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>60/40</b> | <b>39,9</b> | <b>47,1</b> | <b>53,3</b> | <b>59,8</b> | <b>63,2</b> | <b>67,0</b> | <b>71,0</b> | <b>73,8</b> | <b>75,8</b> | <b>77,4</b> | <b>79,2</b> | <b>80,1</b> | <b>80,8</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>60/40</b> | <b>40,4</b> | <b>46,7</b> | <b>52,1</b> | <b>58,0</b> | <b>62,6</b> | <b>66,8</b> | <b>69,8</b> | <b>72,3</b> | <b>74,4</b> | <b>76,9</b> | <b>78,5</b> | <b>79,1</b> | <b>79,3</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>60/40</b>   | <b>41,6</b> | <b>49,8</b> | <b>56,7</b> | <b>61,0</b> | <b>64,3</b> | <b>68,4</b> | <b>72,1</b> | <b>74,7</b> | <b>76,8</b> | <b>78,4</b> | <b>80,4</b> | <b>81,7</b> | <b>82,5</b> |
| <b>Κεφαλοτύρι<br/>90/10</b> | <b>13,1</b> | <b>24,3</b> | <b>33,6</b> | <b>42,1</b> | <b>48,5</b> | <b>53,0</b> | <b>59,0</b> | <b>63,0</b> | <b>66,7</b> | <b>70,1</b> | <b>72,7</b> | <b>75,5</b> | <b>77,4</b> |
| <b>Σκληροτύρι<br/>90/10</b> | <b>11,7</b> | <b>23,1</b> | <b>31,9</b> | <b>39,5</b> | <b>45,4</b> | <b>51,5</b> | <b>56,4</b> | <b>60,1</b> | <b>63,6</b> | <b>67,1</b> | <b>69,6</b> | <b>72,1</b> | <b>73,2</b> |
| <b>Γραβιέρα<br/>90/10</b>   | <b>13,9</b> | <b>27,5</b> | <b>36,7</b> | <b>45,3</b> | <b>52,6</b> | <b>57,8</b> | <b>61,9</b> | <b>65,8</b> | <b>69,6</b> | <b>72,7</b> | <b>75,6</b> | <b>77,7</b> | <b>79,4</b> |

Εικόνα 6.4.1 Κατάρρευση συσκευασίας



Εικόνα 6.4.2 Σταγονίδια στην επιφάνεια του τυριού Γραβιέρα

